



Pommikalorimetri lämpöarvojen määrittämisessä

Kokeellisen opiskelijatyön laadinta

Riina Haapasalo

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2020

Biotuote- ja prosessitekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikka

HAAPASALO, RIINA:
Pommikalorimetri lämpöarvojen määrittämisessä
Kokeellisen opiskelijatyön laadinta

Opinnäytetyö 90 sivua, joista liitteitä 38 sivua
Toukokuu 2020

Opinnäytetyön aiheena on lämpöarvojen määrittäminen pommikalorimetrillä ja opiskelijatyön laadinta Tampereen ammattikorkeakoululle. Lämpöarvojen määrittämiseen perustuvan kokeellisen opiskelijatyön tarkoitus on opettaa opiskelijoille uuden laboratoriolaitteen, pommikalorimetrin, käyttöä ja laatia pommikalorimetrillä tehtävä laboratoriotyö. Työohje käännetään englannin kielelle, jotta sitä voidaan tarjota myös vaihto-opiskelijoille. Työohje laadittiin opinnäytetyön pohjalta, jossa kokeellisessa osuudessa tehtiin lämpöarvomäärittäksiä.

Tampereen ammattikorkeakoululla on käytössä malli LECO AC600. Laite sopii kiinteiden ja nestemäisten aineiden lämpöarvojen mittaamiseen, ja yleisimmin sitä käytetään polttoaineiden lämpöarvojen selvittämiseen. Pommikalorimetrin lämpöarvojen määrittäminen perustuu lämpötilaeroon, joka saadaan aikaan, kun näytettä poltetaan suljetussa tilassa. Lämpö siirtyy palamisastian ympärillä olevaan veteen, jolloin näytteen kokonaislämpöarvo voidaan määrittää.

Opinnäytetyö sisältää teoriaa laitteen käytön tueksi. Mittauksien avulla suunniteltiin opiskelijatyö, jossa hyödynnetään tässä työssä esiteltyjä yhtälöitä lämpöarvojen määrittämiseen myös laskennallisesti. Opiskelijatyössä on tarkoitus soveltaa opinnäytetyötä, jolloin näytteinä käytetään opinnäytetyössä käytettyjä näytteitä, puuhaketta ja muovia.

Tässä opinnäytetyössä puuhakenäytteinä olivat kolme erilaista puuhakelaatua: rankahake, kokopuuhake ja kantohake. Muovinäytteinä käytettiin PP ja PE-LD -rakeita. Puuhakkeiden valintaan vaikutti niiden kasvava käyttö energiateollisuudessa uusiutuvana energian lähteenä, ja muovin valintaan vaikuttivat suuret jätemäärät. Opinnäytetyöhön on sisällytetty myös haastattelu, josta ilmenee KAVo Oy:n käytäntöjä liittyen esimerkiksi polttoaineena käytettyjen hakkeiden laadun-tarkkailuun sekä lämpöarvojen määrittäksiin.

Opiskelija saa tämän työn kautta hyvän kuvan laitteen toiminnasta sekä sen rakenteesta. Lämpöarvojen määrittäksiin tutustuminen auttaa ymmärtämään polttoaineiden tärkeää ominaisuutta, lämpöarvoa sekä auttaa vertailemaan mitattuja arvoja kirjallisuusarvoihin. Tämän lisäksi opiskelija oppii määrittämään erilaisia lämpöarvoja myös laskennallisesti.

Asiasanat: kalorimetria, pommikalorimetri, lämpöarvo

ABSTRACT

Tampere University of Applied Sciences
Bioproduct and process engineering

HAAPASALO, RIINA:
A Bomb Calorimeter in Determination of Calorific Values
Making an Experimental Work Instruction for Students

Bachelor's thesis 90 pages, appendices 38 pages
May 2020

The aim of this bachelor's thesis is the use of bomb calorimeter in determination of calorific values and making a work instruction for students at Tampere University of Applied Sciences. The experimental work is meant to be used during laboratory sessions in TAMK and it offers knowledge about using the bomb calorimeter. One part of this bachelor's thesis is a translation of the user guide and the work instruction into English, so that exchange students have a chance to carry out tests as well.

The model of the bomb calorimeter used at TAMK is LECO AC600. A bomb calorimeter can be used to measure calorific values for liquids and solids. It is mainly used for determining the calorific values of fuels. Measuring is based on the difference of temperature that occurs when a sample is burned in a closed system, bomb. Heat is transferred the water around the bomb, which allows the total calorific value of the sample to be determined.

The thesis has a theory to support the use of the device. The work instruction was planned with the help of experimental measurements of this thesis. The equations presented can be used to determinate the calorific values when the work is reported. The purpose of the thesis is meant to act as a model for task in which different wood chips and polymer granulates are used as samples. The choice of wood chips was influenced by their growing use in energy production as renewable energy sources, and the choice of polymers were influenced by the large amounts of plastic waste.

This bachelor's thesis consists of and interview in describing how practices relating to the quality control of wood chips and calorific value determinations are carried out in the company KAVo Oy. By completing the planned work student can learn about the use of bomb calorimeter and what kind of parts it is consisting of. The work helps to understand important property of fuels, calorific value and helps to compare measured results with literature values. In addition, student learn to make calculated determinations.

Key words: calorimetry, bomb calorimeter, calorific value

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	POMMIKALORIMETRIA	9
2.1	Palaminen	9
2.2	Lämpöarvo	12
3	KALORIMETRI	16
3.1	LECO AC 600 Pommikalorimetri	16
3.2	Rakenne	18
3.3	Kalibrointi	22
4	STANDARDOIDUT MITTAUSMENETELMÄT	24
5	MUOVIN KÄYTTÖ ENERGiantuotannossa	26
6	PUUHAKKEEN KÄYTTÖ ENERGiantuotannossa	29
6.1	Teemahaastattelu	31
7	OPISKELIJATYÖN SUUNNITTELEMINEN JA TEKEMINEN	34
7.1	Kalibrointi ja näytteiden mittaus	34
7.2	Työturvallisuus	35
7.3	Näytteet	36
8	TYÖN MITTAUKSIEN TULOKSET	39
8.1	Kalibrointi	39
8.2	Muovit	40
8.3	Puuhakkeet	42
8.4	Tuloksien arviointi	45
9	JOHTOPÄÄTÖKSET JA ARVIOINTI	47
	LÄHTEET	49
	LIITTEET	53
	Liite 1. Haastattelun kysymykset	53
	Liite 2. Käyttöohje	54
	Liite 3. Opiskelijatyön ohje	66
	Liite 4. Lämpötilan ja lämpöarvon muutos ajan suhteen	86
	Liite 5. Mittauksien tulokset	87
	Liite 6. Lasketut tulokset	89
	Liite 7. Kirjallisuusarvoja	90

LYHENTEET JA TERMIT

[H]	Vetypitoisuus painoprosentteina, [%]
0,02441	Veden höyrystymislämmöstä aiheutuva korjaustekijä, [MJ/kg]
0,02443	Veden höyrystymiseen kuluva lämpömäärä vakiopaineessa (+25 °C), [MJ/kg]
M	Polttoaineen kosteus massaprosentteina, [%]
M _{ad}	Ilmakuivan näytteen kosteusprosentti, [%]
M _{ar}	Vastaavan polttoaine-erän kokonaiskosteus saapumistilassa kostean polttoaineen massalla painotettuna, [%]
M _{H2O}	Polttoaineen kuiva-aineen sisältämän vedyn palaessa syntynyt vesimäärä, [%]
M _T	Polttoaineen kosteuspitoisuus, [%]
Q	Brittiläinen energian yksikkö [BTU/lb]
Q	Energia SI-yksikkönä [J/kg]
Q _{gr,d}	Kalorimetrinen/ylempi lämpöarvo vakiotilavuudessa, kuiva-aineessa [MJ/kg]
Q _{gr,m}	Analysoidun näytteen kalorimetrinen lämpöarvo, [MJ/kg]
Q _{net,ar}	Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, [MJ/kg]
Q _{net,d}	Tehollinen lämpöarvo vakiopaineessa kuiva-aineessa, [MJ/kg]
Q _{net,m}	Tehollinen lämpöarvo vakiotilavuudessa, kosteassa näytteessä, [J/g]
Delta T -tila	Tietojen analysointimalli, perustuu lämpötilaeroon
TruSpeed® -tila	Tietojen analysointimalli, ottaa huomioon komponenttien lämpökapasiteetit ja sisäisen energiansiirron korjaukset
Isoperibolisuus	Pommikalorimetri sisältää vaipan, jonka avulla lämpötilojen muutokset voidaan pitää tasaisena ilman aktiivista säätelyä
GCV	Bruttoarvo (Gross calorific value)
HHV	Korkeampi lämpöarvo (Higher heating value)

LHV	Alempi lämpöarvo (Lower heating value)
NCV	Nettoarvo (Net calorific value)
PAH-yhdisteet	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (Polycyclic aromatic hydrocarbons)
PE-HD	Korkeatiheyksinen polyeteeni (High-density polyethylene)
PE-LD	Matalatiheyksinen polyeteeni (Low-density polyethylene)
PET	Polyteenitereftalaatti
PP	Polypropeeni
PS	Polystyreeni
PVC	Polyvinyylikloridi
SDS	Käyttöturvallisuustiedote (Safety Data Sheet)

1 JOHDANTO

Hiilineutraalin yhteiskunnan saavuttamiseksi uusiutuvan energian osuutta on EU:n ilmasto- ja energiapoliittisen strategian mukaisesti pyritty nostamaan. Tavoitteiden eteen tehdään paljon tutkimuksia uusien nestemäisten ja kiinteiden polttoaineiden kehittämiseksi. Lämpöarvojen määrittäminen on tärkeä osa tavoitteen saavuttamista. Puun lämpöarvojen määrittäminen on merkityksellistä, sillä uusiutuvaa energianlähdettä käytetään laajasti polttamiseen sekä energian ja sähkön tuottamiseen. Lämpöarvot määritetään lähes poikkeuksellisesti pommikalorimetrillä. (Kuokkanen, Kolppanen & Kuokkanen n.d.) Vuonna 2018 79 % suomessa tuotetusta sähköstä oli päästötöntä, ja uusiutuvilla energianlähteillä tuotetun sähkön osuus oli 47% (Ilmastomuutoksen hillintä ohjaa energiantuotantoa n.d.). Ilmastoneutraalien energianlähteiden osuus kaukolämmön tuotannossa nousi 7 % vuodesta 2018. Metsäpolttoaineen osuus on 21 % (Energiateollisuus ry 2020).

Valtionneuvoston selonteossa kansallisesta energia- ja ilmastostrategiassa vuoteen 2030 on ilmoitettu, että eniten kasvaa metsähakkeen ja metsäteollisuuden jäteliemen käyttö (Valtioneuvosto 2017). Tästä syystä on mielenkiintoista käyttää erilaisia puuhakelaatuja toisena materiaalina. Puuhake on mekaanisesti suorakaiteen muotoisiksi palasiksi valmistettua biomassaa (VTT 2014, 9).

Siinä, missä uusiutuvien energianlähteiden osuutta fossiilisten polttoaineiden rinnalla on pyritty ja pyritään nostamaan, niin ympäristöystävällisyys on nostettu esille myös erilaisten tuotteiden valmistamisessa vähemmän saastuttavimmista raaka-aineista. Yhtenä materiaalina käytetyt polymeerit ovat herättäneet paljon keskustelua ympäristön saastuttamisesta ja kierrätyksen vaikeudesta. Polymeerejä käytetään laajasti kulutuspakkauksissa ja teollisuuden sovelluksissa, sillä se on todella mukautuva materiaali sovellukseen kuin sovellukseen.

Polymeerien eli muovien tekninen kehitys on tehnyt muovituotteista kevyempiä ja pitkäikäisempiä. Muovipakkaukset ovat keventyneet viimeisen kymmenen vuoden aikana noin 30 %. Suomessa tuotteiden valmistamiseen kuluu muovia

noin 600 000 tonnia vuodessa, minkä vuoksi Suomi edustaa hyvää keskierooppalaista tasoa kokoonsa nähden. Tässä opinnäytetyössä avataan muutamia vaihtoehtoja muovijätteen vähentämiseksi ja käydään vähän läpi kahta eri valtamuovia, polyeteeniä ja polypropeenä. (Muovit ovat monipuolinen materiaalityyppi n.d.) Kotitalouksien muovijätteistä 80 % koostuu polyeteenistä ja polypropeenista (Alakangas n.d.).

Polttoaineen lämpöarvo vaikuttaa suuresti polttoaineen kulutukseen, lämpötehokkuuteen, tehonkulutukseen sekä palamisominaisuuksiin. Polttoaineiden lämpöarvo liittyy useisiin tekijöihin, kuten polttoaineen happi-, vety-, hiili- ja vesipitoisuuksiin – mukaan lukien rasvahappo. (11.2.3 Calorific value 2019, 300, 304.) Tässä opinnäytetyössä keskitytään eri puuhakelaatujen sekä parin polymeerin käyttöön energian tuotannossa sekä niiden lämpöarvojen mittaamiseen pommikalorimetrillä. Työstä löytyy myös lämpöarvojen laskennallinen osuus.

2 POMMIKALORIMETRIA

Vuonna 1878 kehitettiin ensimmäinen pommikalorimetri ja sitä käytettiin räjähdyslämpöjen mittaamiseen. Pommikalorimetriä käytetään eri teollisuudenaloilla liittyen ruoan, eläinrehun, sementin tai kompostijätteen mittaamiseen. Kalorimetriä on sovellettu kasvujohteisesti ympäristötutkimuksissa muun muassa metsäpalojen ehkäisemiseksi suunnittelemalla energia- ja riski-indeksikarttoja. (Cleveland & Morris 2006, 49.)

Pommikalorimetriä käytetään lähtökohtaisesti palamislämpöjen mittaamiseen. Reaktio tapahtuu suljetussa säiliössä, jota kutsutaan pommikalorimetrin vaipaksi. Pommikalorimetri käsittää suljettavan tilan lisäksi lämpötilan mittaus-, lämmitys-, jäähdytys- ja sekoituslaitteet. Suljettava säiliö on tavallisesti metallinen ja sisältää vettä. Näyte sijoitetaan astiaan eli pommiin, jonka laite laskee vesisäiliöön ennen mittauksen aloitusta. Pommin sisälle muodostetaan sellaiset olosuhteet, että näytteet voivat vapaasti reagoida, jonka jälkeen palaminen tapahtuu. Pommin seinämä on paksu, sen tilavuus on vakio ja siellä vallitsee happiatmosfääri. (Cleveland & Morris 2006, 49.)

Pommikalorimetri mittaa lämpö määrää, joka vapautuu happi-ilmakehässä poltettavasta näytteestä. Näyte poltetaan pommissa, joka on veden ympäröimänä. Vakiotilavuuden vuoksi sisäenergian muutos on sama kuin vapautuva lämpö määrä. (Kuokkanen ym. n.d.)

2.1 Palaminen

Palamisella tarkoitetaan aineen reagoimista hapen kanssa, jolloin reaktiolle ominainen energia vapautuu lämpönä (Alankangas n.d.). Palaminen on sarja eksotermisiä reaktioita palavan reagenssin, polttoaineen, sekä hapettimen välillä. Hapettimena on yleensä ilma tai happi. Palamiseen liitetään usein valo, joko liekin tai hehkun muodossa. Materiaalina voi olla mikä tahansa energiaa sitova materiaali, jonka energia voidaan erottaa hapetusprosessilla sopivassa

lämpötilassa sytytyksen jälkeen. Monet tekijät vaikuttavat palamisprosessin tehokkuuteen sekä saatuun lämpötilaan. Näitä tekijöitä voivat olla ympäristö, mitaustilanne tai polttoaineiden ominaisuudet. (Lackner, Palotás & Winter 2013, 19.)

Palaminen saa alkunsa joko ulkoisesta sytytyslähteestä tai automaattisesta sytytyksestä. Molemmat johtuvat energian siirtymisestä. Automaattisella sytytyksellä eli itsellään tapahtuvalla sytytyksellä tarkoitetaan syttymistä, jossa hitaat hapettumisreaktiot kiihtyvät yhtäkkiä, jolloin hidas hapetusreaktio saa aikaan äkillisen räjähdysen, kuten palamisen. Tämän estämiseksi astiassa, jossa polttoaine-hapetin -sekoitus on, vallitsevan lämpötilan pitäisi olla alhaisempi kuin itsesyttymislämpötila. Tähän voidaan vaikuttaa muun muassa paineella, hapen pitoisuudella, astian tilavuudella sekä sytytyslähteen energialla. (Lackner 2013, 25-26.)

Päästöjen muodostumiseen vaikuttaa polttoprosessissa syntyvät yhdisteet ja pienhiukkaset sekä palamisen epätäydellisyys. Polttoprosessissa muodostuu vettä (H_2O) ja hiilidioksidia (CO_2), joiden lisäksi voi muodostua rikkidioksidia (SO_2), jos polttoaineessa on rikkiä. Jos palaminen on epätäydellistä, palamisessa voi syntyä häkää eli hiilimonoksidia (CO), hiukkaspäästöjä ja hiilivetyjä (C_xH_x), vaarallisimpia pienhiukkasia ($PM_{2,5}$), typen oksideja (NO_x) tai kloorista muodostuvia erittäin myrkyllisiä furaaneja ja dioksiineja. Osa hiilivedyistä voi olla ärsyttäviä ja myrkyllisiä PAH-yhdisteitä. Typen oksideja voi syntyä, kun palamisilman ja tulipesän lämpötila tai polttoaineen typpipitoisuus ovat epäsuotuisat. (Alakangas n.d.)

Täydellisen puun palamisen lopputuotteena syntyy hienojakoista tuhka-ainesta. Kun palaminen on täydellistä, puusta saadaan kaikki energia hyötykäyttöön. Puun epätäydellinen palaminen ei saavuta hiilen palamislämpötilaa, jolloin suurta osaa puun lämpöarvosta ei pystytä hyödyntämään. Epätäydellisen palamisen lopputuotteena syntyy myös myrkyllistä hiilimonoksidia. (Hake n.d.) Puun polttamisessa voi syntyä pienhiukkasia, jotka ovat tärkeä tutkimuskohde (Alakangas n.d.). Kun puhutaan puusta, palaminen voi tapahtua kahdella tavalla: lahoamalla luonnossa tai nopeasti palamalla korkeassa lämpötilassa (Hake n.d.).

Puu uusiutuu nopeimmin verrattuna muihin luonnonmukaisiin polttoaineisiin ja sen suurin hyöty on monimuotoisuus, sillä siitä voidaan valmistaa polttoainetta käyttötarkoituksen mukaan. Hake lukeutuu tunnetuimpiin puuperäisiin polttoaineisiin. (Kuusisto 2009, 15.)

Muoveja tuotetaan polttoaineiden valmistuksesta ylijäävistä hiilivetyvirroista, jolloin ne tunnetaan petrokemian tuotteina. Polymeerit ovat isoja ketjumaisia molekyylejä, joihin halutun ominaisuuden mukaan, voidaan lisätä erilaisia täyte-, lisä- ja lujiteaineita. Muovituotteiden valmistukseen tarvitaan vain pieni osa käytetystä öljystä, jonka vuoksi se ei ole välttämätön raaka-aine muovin valmistuksessa. (Muovit ovat monipuolinen materiaalityyppi n.d.)

Jotta muovin palaminen olisi puhdasta, ja haitallista savukaasuja ei muodostuisi, tarvitaan todella korkeita lämpötiloja (850-900 °C). Tämän vuoksi muovien polttaminen kotitalouksissa ei ole suositeltavaa. Polttaminen on kuitenkin mahdollista pienissä erissä ja ainoastaan suljetussa tulipesässä. Panosperiaate ja puutteelliset valvontalaitteet, kuten lämpötilan seurantalaitteet tekevät palamisen hallinnasta haastavaa. (Alakangas n.d.)

Muovimerkintöjen ohella muoveja voidaan jaotella poltettavuuden mukaan ja on hyvä huomioda, että kaikkia muoveja ei saa tai ei suositella polttaa. Polttokojeella voidaan tunnistaa muoveja savun värin tai hajun perusteella. Polyeteenin tunnistaa siitä, että se sulaa ennen syttymistä, savu on vaaleaa ja haju muistuttaa steariinin hajua. (Alakangas n.d.) Polypropeeni voidaan tunnistaa sen palaamisesta öljyn hajusta. Molemmat muovit ylläpitävät paloa, niiden liekki on vaalean keltainen ja keskeltä sinertävä, ja ne paisuvat ja tippuvat palaessaan. (Muovien tunnistaminen polttamalla, n.d.) PVC on muoveista se, jota ei saa polttaa syntyvien myrkyllisten kaasujen vuoksi. Polttamista ei suositella, jos kyseessä ovat PS tai muut muovit ja sekoitemateriaalit. Poltettavia muoveja ovat PET, PE-HD, PE-LD ja PP. (Poltta Muovijätettä Varoen! n.d.)

Muovilaatu vaikuttaa muovien päästöjen muodostumiseen. Muovien palamisessa kemiallisia reaktioita tapahtuu useita. Puhtaaseen palamiseen vaikuttaa muovin rakenne, kappaleen muoto, lämpötila, hapen määrä sekä palamiskaasujen sekoittuminen. Muovien palamiselle on ominaista savun muodostuminen,

joka koostuu nokihiukkasista. Nokihiukkasten muodostumiseen vaikuttavat kaasumaisten aineiden rakenne ja hapen määrä. Muovit, joita ei saa polttaa muodostavat suurimman savumäärän. Palamistuotteet vaihtelevat poltettavan muovin mukaan. (Alakangas n.d.)

2.2 Lämpöarvo

Lämpöenergiaa eli lämpömäärää eli palamislämpöä, joka vapautuu yhtä polttoaineen massayksikköä kohden standardiolosuhteissa, kutsutaan aineen lämpöarvoksi. Lämpöarvo vapautuu, kun palaminen on täydellistä ja palamisessa syntyneet tuotteet jäähtyvät 25 °C: en lämpötilaan. (Alakangas, Hurskainen, Laatikainen-Luntama & Korhonen 2016, 28; 11.2.3 Calorific value 2019, 300, 304.) Lämpöarvoja on neljänlaisia: nettoarvo (NCV), alempi arvo (LHV), bruttoarvo (GCV) ja korkeampi arvo (HHV). Alempaa arvoa voidaan pitää nettoarvona ja korkeampaa arvoa bruttoarvona. Lämpöarvoon voivat vaikuttaa aineessa olevan hiilen ja vedyn suhde sekä hapen määrä. (19.2.1 Calorific value 2019, 535–536.)

Lämpöarvo voidaan ilmoittaa kalorimetrisenä lämpöarvona, tehollisena lämpöarvona tai tehollisena lämpöarvona saapumistilassa (toimituskosteus). Tehollisesta eli alemmasta lämpöarvosta (LHV) puhutaan silloin, kun muodostunut vesihöyry jää höyrytilaan palamisen jälkeen ja kalorimetrisestä eli korkeammasta lämpöarvosta (HHV) silloin, kun palamisessa muodostunut vesihöyry otetaan talteen kondensaatiolla. Tällöin HHV on höyrystymiseen vaadittavan energiamäärän verran suurempi kuin LHV. Palamisessa syntyy höyryä, joka sitoo lämpöä. Kun höyry jälleen tiivistyy, vapautunut lämpö saadaan selville. (Kuusisto 2009, 7; Niinikoski 2007, 6; Alakangas ym. 2016, 28.)

Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa on kaikista pienin arvo, sillä lasketussa lämpöarvossa on otettu huomioon energiamäärä, joka on kulunut sekä polttoaineen sisältämän että palamisessa syntyvän veden haihduttamiseen (Kuusisto 2009, 7; Niinikoski 2007, 6). Kiinteiden polttoaineiden sisältämää energiamää-

rää kuvaa parhaiten tehollinen lämpöarvo saapumistilassa. Kaasuja ei ole tavallisesti mahdollista jäähdyttää niin paljon, että vesihöyry tiivistyisi vedeksi. (Niinikoski 2007, 6.)

Lämpöarvot ilmaisevat polttoaineiden energia-arvoja, ja ne ilmoitetaan useimmiten megajouleina yhtä kiloa kohden MJ/kg. Kaasumaisten polttoaineiden lämpöarvot ilmoitetaan megajouleina yhtä kuutiometriä kohden MJ/m³. (Niinikoski 2007, 6.) Lämpöarvoilla voidaan mitata myös sitä, paljon energiaa syntyy, kun ruoka sulaa elimistössä, jolloin puhutaan useimmiten kilojouleista grammaa kohden (kJ/g) tai kilokaloreista (Daintith & Martin 2010, 124).

Samasta materiaalista otettujen näytteiden mittaustuloksien välillä saa olla korkeintaan 0,120 MJ/kg ja ilmoitustarkkuutena on yleensä 0,01 MJ/kg. Lämpöarvojen mittausta perustuu lämpötilan muutokseen, joka tapahtuu, kun poltosta johutuva lämpöenergia siirtyy astiaan ympäröivään veteen ja aiheuttaa lämpötilan nousun. Laite mittaa tätä lämpötilanmuutosta, jonka avulla voidaan selvittää vapautuva lämpömäärä. (Kuokkanen ym. n.d.) Vapautuvana lämpömääränä tarkoitetaan energiamäärää, joka on siirtynyt eli syntynyt reaktiossa. Lämpömäärä määritetään usein käyttämällä kuivattuja ja tasapainokosteudessa olevia näytteitä. Kuivaa näytettä käyttämällä voidaan selvittää kalorimetrinen palamislämpö, joka on pommikalorimetrillä mitattu arvo. (Kuusisto 2009, 7.) Tasapainokostealla näytteellä tarkoitetaan ilmakeivattua näytettä (Alakangas ym. 2016, 28).

Kalorimetrinen eli analyysitilainen lämpöarvo voidaan esittää tehollisena lämpöarvona vakiotilavuudessa, kun haluttu kosteus on otettu huomioon. Niinikoski on kirjoittanut opinnäytetyössään (2007, 7), että kuivalle aineelle tai nesteelle voidaan määrittää tehollinen lämpöarvo vakiotilavuudessa seuraavan yhtälön mukaan:

$$Q_{net,m} = \left(Q_{gr,m} - 206 \cdot [H] \cdot \frac{100 - M_T}{100 - M} - 23 \right) \cdot M_T, \quad (1)$$

- Jossa $Q_{net,m}$ = tehollinen lämpöarvo vakiotilavuudessa, [J/g]
 $Q_{gr,m}$ = analysoidun näytteen kalorimetrinen lämpöarvo, [J/g]
 $[H]$ = vetypitoisuus painoprosentteina, [%]
 M_T = polttoaineen kosteuspitoisuus, [%]
 M = polttoaineen kosteus massaprosentteina, [%]

 M_T = 0 (kuiva polttoaine)
 M_T = M (analyysikostea näyte)
 M_T = kokonaiskosteus ja M analyysikosteus painoprosentteina

Niinikoski (2007, 9) sekä Kuokkanen, Kolppanen ja Kuokkanen (n.d.) kirjoittavat, että kuivalle aineelle voidaan määrittää kalorimetrinen lämpöarvo seuraavalla kaavalla:

$$Q_{gr,d} = Q_{gr,m} \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}}, \quad (2)$$

- Jossa $Q_{gr,d}$ = täysin kuivan aineen kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo, [MJ/kg]
 M_{ad} = ilmakehän näytteen kosteusprosentti, [%]

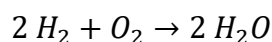
Lämpökaapissa kuivatulle näytteelle (16 – 24 h, 105 °C) mitattu lämpöarvo on suoraan kyseiselle aineelle määritetty kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo $Q_{gr,d}$ (Kuokkanen ym. n.d.). Lasketun kalorimetrisen lämpöarvon avulla voidaan määrittää kuiva-aineen tehollinen eli alempi lämpöarvo. Niinikosken (2007, 9) sekä Kuokkasen, Kolppasen ja Kuokkasen (n.d.) mukaan kuiva-aineen tehollinen lämpöarvo voidaan laskea seuraavalla yhtälöllä:

$$Q_{net,d} = Q_{gr,d} - 0,02441 \cdot M_{H_2O}, \quad (3)$$

- Jossa $Q_{net,d}$ = kuivan aineen tehollinen lämpöarvo, [MJ/kg]
0,02441 = veden höyrystymislämmöstä aiheutuva korjaustekijä, [MJ/kg]

M_{H_2O} = polttoaineen kuiva-aineen sisältämän vedyn palaessa syntynyt vesimäärä, [%].

Vedyn palaessa syntynyt vesimäärä voidaan määrittää yksinkertaisen reaktioyhtälön kautta:



Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa voidaan laskea yhtälöllä, jossa käytetään edellisellä kaavalla (3) tulokseksi saatua tehollista lämpöarvoa kuivalle aineelle (Niinikoski 2007, 11; Kuokkanen ym. n.d.; VTT 2014, 23; Alakangas ym. 2016, 29). Tehollinen lämpöarvo voidaan laskea seuraavalla yhtälöllä:

$$Q_{net,ar} = Q_{net,d} \cdot \frac{100 - M_{ar}}{100} - 0,02443 \cdot M_{ar}, \quad (4)$$

Jossa $Q_{net,ar}$ = laskettu analysoidun näytteen tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, [MJ/kg]

M_{ar} = kokonaiskosteuspitoisuus saapumistilassa, [%]

0,02443 = veden höyrystymiseen kuluva lämpömäärä vakiopaineessa (+25 °C), [MJ/kg]

Kokonaiskosteuspitoisuuden laskemisessa otetaan huomioon näytteen massa kuivana sekä kosteana (Niinikoski 2007, 11; Alakangas ym. 2016, 26). Polttoaineen kokonaiskosteus M_{ar} voidaan laskea seuraavan kaavan avulla:

$$M_{ar} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (5)$$

Jossa m_1 = märän näytteen massa, [g]

m_2 = kuivan näytteen massa, [g]

3 KALORIMETRI

Yleisesti kalorimetrillä voidaan tutkia erilaisten kemiallisten reaktioiden, kuten palamisen tilanmuutoksien lämpömääriä. Kun sitoutunut tai vapautunut lämpömäärä tiedetään, lämpötilan muutoksesta voidaan laskea nesteiden ja kiinteiden aineiden ominaislämpökapasiteetit, reaktiolämmöt, liukenemislämmöt ja hydratoitumislämmöt. Pommikalorimetri sopii nestemäisten ja kiinteiden polttoaineiden lämpöarvojen määrittämiseen. (Niinikoski 2007, 18.)

Kalorimetri muodostuu reaktioastiasta, joka on eristetty ympäristöstään ja siellä on nestettä, nesteen lämpötilaa mittaava lämpömittari ja sekoitin. Kalorimetrillä mitattaessa täytyy ottaa huomioon se, että kalorimetri voi sitoa tai luovuttaa lämpöä. Tämän häiriön vuoksi yleensä määritetään myös kalorimetrin lämpökapasiteetti. Lämpökapasiteetilla tarkoitetaan lämpömäärää, joka vaaditaan nostamaan kalorimetrin lämpötilaa yhdellä celsiusasteella. (Niinikoski 2007, 18.)

3.1 LECO AC 600 Pommikalorimetri

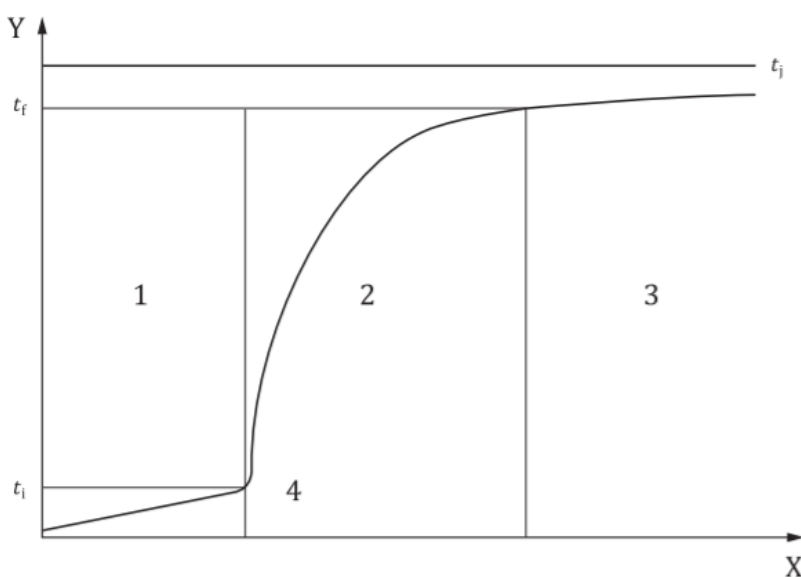
LECO AC600 -sarjan Pommikalorimetri on puoliautomaattinen isoperibolinen kalorimetri, jota käytetään kiinteiden ja nestemäisten aineiden kokonaislämpöarvojen määrittämiseen. Pommikalorimetristä tekee isoperibolisen sen isoterminen vaippa. Tarkoituksena on, että kalorimetrissä olevan termostaatin lämpötila olisi tasainen mittauksen ajan ja vaipan avulla sitä voidaan pitää tasaisena ilman aktiivista säätelyä. (SFS-EN 15400 2018, 62.)

Laitteen suorituskyvyn vuoksi lämpöarvoja voidaan analysoida ilman virheettömyyden tai laitteen tarkkuuden heikentymistä. Malli kehitettiin vaihtelevien orgaanisten materiaalien kuten hiilen, koksen, polttoöljyn ja jätemateriaalien lämpöarvojen määrittämiseen. Laitteen kehittämisessä on otettu huomioon tuottavuus. Veden täyttö, kuivaus, tilavuusmittaus sekä lämmitys- ja jäähdytysveden kontrollointi käsitellään automaattisesti laitteen sisällä. (LECO Empowering Results n.d.)

Pommikalorimetrillä tutkitaan erilaisten kiinteiden ja nesteiden palamisessa tapahtuvia tilanmuutoksia. Astiassa, jossa palaminen tapahtuu, vallitsee vakiotilavuus.

Kuvio 1 esittää lämpötilan muutosta ajan suhteen sekä eri vaiheet standardinäytteen tai muun näytteen analysoimisen aikana. Y-akseli kuvaa lämpötilaa ja x-akseli aikaa. Kuviossa näkyy numeroidut alueet, jotka on numeroitu eri jaksosen mukaan: 1. alue on esijakso, 2. alue pääjakso, 3. jälkeisjakso ja 4. sytytys. T_f tarkoittaa lämpötilaa pääjakson lopussa, T_j tarkoittaa vaipan lämpötilaa ja T_i sytytyslämpötilaa. (SFS-EN 18125 2017, 14.)

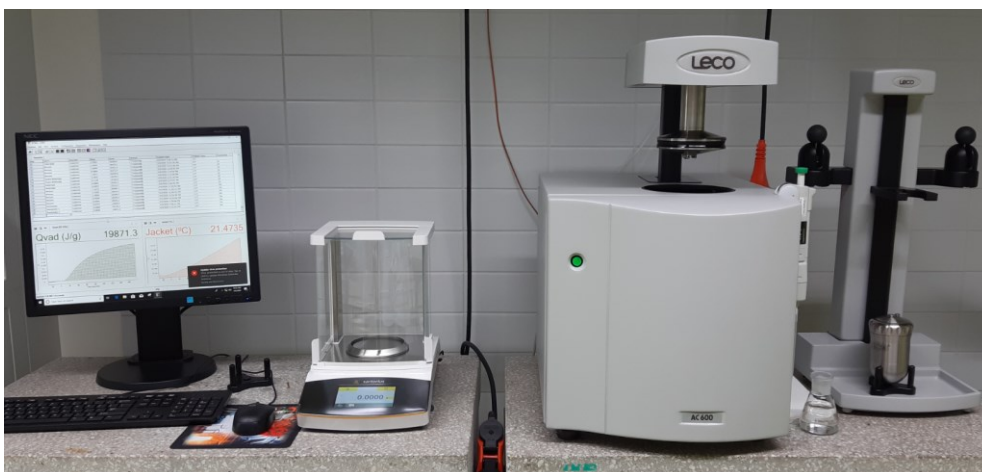
Lämpötila lähtee jo loivaan nousuun ennen sytytystä. Sytytyksen jälkeen alkaa päävaihe, jolloin lämpötila nousee jyrkästi. Tämä kertoo sytytyksen onnistumisesta eli näytteen palamisesta. Vaipan lämpötila T_j on koko ajan ylempi kuin palamisesta johtuva lämpötila. Lämpötilan noususta johtuva lämpötilaero pyritään pitämään melko alhaisena ja tasaisena, jotta pommin pää ei kuumenisi liikaa (SFS-EN 18125 2017, 14). LECO AC 600 pommikalorimetrillä mitattaessa tasapainotusvaihe (esijakso) kestää 120 s, sytytysvaihe 30 s ja päävaihe 165 s (LECO 2016, 5–12).



KUVIO 1. Aika-lämpötila kuvaaja isoperiboliselle pommikalorimetrille (SFS-EN 18125 2017, 14)

3.2 Rakenne

Pommikalorimetrin käytössä tarvitaan AC 600 laite, joka on analysointia varten, pommi eli palamisastia, kaasuteline, vaaka sekä tietokone, johon tulokset siirtyvät automaattisesti (kuva 1). Näytettä varten tarvitaan upokas, johon näyte on tarkoitus punnita. Palamisen kannalta tärkeät osat ovat sulake, puuvillalanka sekä sytytin. (LECO 2016, 1–4, 5–7, 10–7)



KUVA 1. Tietokone, vaaka, AC 600 laite, automaattipipetti sekä kaasuteline

Automaattipipettiä käytetään lisäämään pommiin 5 ml UHP-vettä (liite 2). Vettä lisäämällä kompensoidaan veden haihtumisesta johtuvat vesihäviöt, jotta laite toimii normaalisti. (LECO 2016, 1–45.)

Erilaisten aineiden palamisesta upokkaaseen jää nokea, joka puhdistetaan ennen seuraavaa käyttöä. Upokkaat puhdistetaan helposti laitteen mukana tulevalla teräsharjalla, jonka avulla pinnalle jääneet nokitahrat saadaan pois (kuva 2). Upokkaat on mahdollista puhdistaa myös polttimeen avulla, jolloin jäljelle jääneet materiaalit saadaan poltettua pois. Tämän jälkeen upokkaat puhdistetaan vielä teräsharjalla. (LECO 2016, 5–5.)

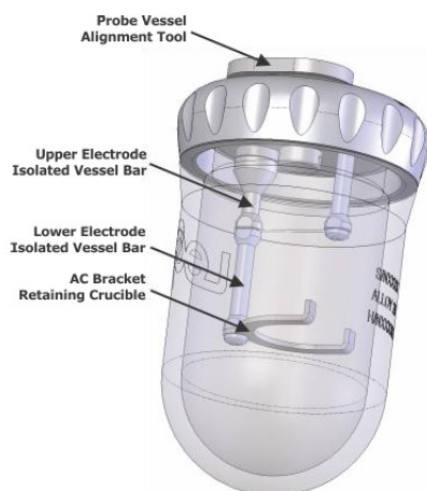
Jotkut polttoaineet voivat palaa epätäydellisesti jättäen pommiin jäämiä. Pommin puhtauteen voidaan vaikuttaa lisäämällä tunnettu määrä apumateriaalia muun muassa bentsoehappoa, käyttämällä pusseja, kapseleita tai puuvillasula-

ketta, poistamalla pommista tislattua vettä tai käyttämällä alempaa hapen täytöpainetta. Apuainetta tulisi käyttää minimimäärä, jolloin näytteen palaminen on mahdollista eikä se saa ylittää mittauksessa muodostuvaa kokonaisenergia-määrää. Sopivaan määrään vaikuttaa polttoaineen ominaisuudet. (SFS-EN 18125 2017, 14.)



KUVA 2. Upokkaita ja niiden puhdistamiseen tarkoitettu teräsharja

Pommin eli palamisastian isoimmat osat puretaan useasti mittauksien aikana. Sen rakenteeseen kuuluu itse pommi, sen kansi ja upokaspidike (AC Bracket Retaining Crucible) sekä kierrettävä rengas, joka varmistaa, että astia ei aukene hapen paineesta. Pommikalorimetrin käyttö vaatii myös puuvillaisen sytytyslangan, jonka avulla näyte on tarkoitus sytyttää. Kuvassa 3 pommin läpivalaisukuva. (LECO 2016, 6–41.)



KUVA 3. Pommi (LECO 2016, 6–41)

Kaasutelineellä on tärkeät tehtävät osana pommikalorimetrin käyttöä. Telineessä on kaksi haaraa, joista toinen on täyttöhaara ja toinen tyhjennyshaara (kuva 4). Täyttöhaaran tehtävä on täyttää eli paineistaa pommi hapella ja tyhjennyshaaran tehtävä nimensä mukaisesti on tyhjentää jäljelle jäänyt kaasu pois pommista. Pommin täytettävän hapen paine on 31 baaria tai hiukan päälle, ja siksi paineistetun pommin kanssa työskentely vaatii varoivaisuutta. Pommi asetetaan kaasutelineen kaasunpoistohaaraan näytteen analysoimisen jälkeen. Kaasutelineen keskelle on myös sijoitettu pidike, jonka tarkoitus on helpottaa työn suorittamista, kun puuvillasta tehty sytytinlanka asetetaan paikoilleen tai kun upokas näytteen asetetaan pidikkeeseen. (LECO 2016, 5–20, 1–41.)



KUVA 4. Kaasuteline ja pommi hapentäyttöhaarassa

Kun näyte on asetettu pommiin ja pommi on paineistettu, se on valmis analysointia varten. Pommi asetetaan nostovarren päässä olevaan pommin pidikkeeseen (kuva 5), jonka jälkeen nostovarsi laskee pommin automaattisesti veden ympäröimään, kauhaksi kutsuttuun instrumenttiin (bucket), joka on tiivistetty. Instrumenttia ympäröi vielä vaipaksi kutsuttu onkalo (jacket), joka täytetään myös vedellä. Vaipassa vallitsevaa lämpötilaa kontrolloidaan tarkalla asetuslämpötilalla. (LECO 2016, 7–3.)



KUVA 5. Nostovarren päässä oleva pidike sekä sulakkeen sijainti

Vesisäiliössä veden lämpötilaa säädetään tarkasti asetettuun lämpötilaan (isoperibolinen kalorimetrijärjestelmä). Näytteen sytyttämisen jälkeen veden lämpötilaa mitataan sähköisellä lämpömittarilla, jonka resoluutio on 0,0001 astetta. Instrumentin (bucket) ja vaipan (jacket) veden lämpötilan mittauksia tehdään joka sekunti. Pilaantumisen, typen, rikin, kosteuden tai tuhkan vaikutuksia voidaan korjata ohjelmistossa. (LECO 2016, 7–3.)

Sytytyksen jälkeen pommin pää on huomattavasti kuumempi kuin sen muut osat. Tämän vuoksi pommikalorimetrissä on sekoitin, joka sekoittaa yhtäjaksoisesti pommin ympärillä olevaa vettä, jotta lämpötilaero olisi mahdollisimman pieni riippumatta nopeasta lämpötilan noususta. (SFS-EN 18125 2017, 14.)

Tietojen analysointiin on saatavilla kaksi vaihtoehtoa: Delta T -tila ja LECO: n kehittämä termodynaaminen malli TruSpeed® -tila. Delta T -tila perustuu yksinkertaiseen lämpötilaeroon, jossa lämpöarvo voidaan määrittää maksimaalisella lämpötilan nousulla. TruSpeed® -tila ottaa huomioon systeemin komponenttien lämpökapasiteetit sekä järjestelmän sisäisen energiansiirron korjaukset. Tämä tila tarjoaa nopean 5 minuutin analyysiajan ilman tuloksen tarkkuuden tai virheettömyyden heikentymistä. (LECO 2016, 7–3.)

Kuvassa 6 näkyvän jäähdytyslaitteen tehtävä on kierrättää jäähdytettyä vettä laitteeseen, jotta kuuma pommi saadaan jäähdytettyä. Mittauksen jälkeen pommia

voi koskea paljain käsin ja upokas pommin sisällä on myös jäähtynyt. Jäähdytyslaite käynnistetään kahdesta kytkimestä, jolloin laite alkaa jäähdyttämään vettä. Mittauksien aikana veden lämpötila vaihtelee noin 16 asteesta 22 asteeseen. Kiertovesijäähdyttimen nimellinen lämpötila on 15 °C perustuen mittauksiin bentsoehapolla. (LECO 2016, 1–42.)



KUVA 6. Jäähdytyslaite

3.3 Kalibrointi

Kalibrointi tehdään tarkkojen analyysitulosten saavuttamiseksi. Siinä mittausstandardia tai mittauslaitetta verrataan toiseen standardiin tai laitteeseen, jolloin mittauksista johtuva vaihtelu tai poikkeama voidaan nimetä tai eliminoida vertailtavasta kohteesta. (Taylor 1993, 6.)

Kalibrointi ymmärretään usein eri tavoilla riippuen asiayhteydestä ja ihmisten erilaisista koulutuksista tai kokemuksista. Yleisen, ei-tekniillisen määritelmän mukaan kalibroinnin tarkoitus on säätää tarkasti tiettyä toimintoa varten. Teknisemmän määritelmän mukaan kalibroinnin tarkoitus on standardisoida (mittausvälineenä) määrittämällä poikkeama oikeilla korjauskertoimilla. (Grachanen 2011, 50-51.) Yleisesti hyväksytyn teknisen määritelmän mukaan kalibrointi on toimintaa, joka tietyissä olosuhteissa luo ensimmäisenä suhteen mittausarvojen ja mit-

tausstandardien tarjoamien mittausepävarmuustekijöiden ja vastaavien osoitusten välillä niihin liittyvien mittausepävarmuustekijöiden kanssa, ja käyttää toisessa vaiheessa näitä tietoja suhteen muodostamiseen mittaustulos indikaatiosta (Joint Committee for Guides in Meterology 2012, 28).

Tässä työssä kalibroiminen käsitetään niin, että se säätää laitteen tuottamaan analyysituloksia, jotka ovat tunnettuja kalibroitistandardeja vastaavia. Virheettömiä analyysituloksia saadaan sen jälkeen, kun laite on kalibroitu. Kalibroitistandardit pitää määrittää, jotta voidaan luoda lista kalibroinnissa käytettävistä kalibroitistandardeista ja niiden sertifioiduista arvoista. Bentsoehappo on käytetyin standardinäyte kalibroimiseen. (LECO 2016, 5–25.)

Laite voidaan kalibroida, kun standardinäytteelle eli bentsoehapolle on määritetty kolme sen tunnettua lämpöarvoa lähellä olevaa mittaustulosta. Kun laite on kalibroitu näytteellä, jonka tarkka lämpöarvo tiedetään, uusia näytteitä mitattaessa laite vertaa kalibroitinäytteen lämpöarvoa uuden näytteen lämpöarvoon. Laite muodostaa suhteen näiden kahden arvon välillä, jonka avulla uudelle näytteelle on mahdollista määrittää lämpöarvo, vaikka se olisi tuntematon.

4 STANDARDOIDUT MITTAUSMENETELMÄT

Puupolttoaineille määritetään lukuisia ominaisuuksia erilaisten standardien mukaan. Näitä ominaisuuksia ovat kokonaiskosteus saapumistilassa, tehollinen lämpöarvo, vedyn pitoisuus ja poltettavan puun koko, jolloin ominaisuutena mitataan palakokojakauma ja hienoaineksen määrä. Muita ominaisuuksia ovat tuhkapitoisuus, irtotiheys, hiilen, vedyn ja typen pitoisuus, rikin ja kloorin pitoisuus, suo-
lojen pitoisuudet sekä alkuaineet ja hivenaineet. (VTT 2014, 7.)

Standardissa SFS-EN ISO 14780 kuvataan kiinteän biopolttoainenäytteen esikäsittelyn eri vaiheita. Tähän työhön sisältyi vaiheet esikuivaus ja palakoon pienentäminen 1mm näytteeksi. Standardissa esitetään eri vaiheet sekä vallinnainen osanäytteiden ottaminen. (SFS-EN ISO 14780 2017, 5.)

Kosteuspitoisuuden määrittämiseen on olemassa vuonna 2015 päivitetty standardi SFS-EN ISO 18134. Standardin mukaan kosteuspitoisuuden määrittäminen tapahtuu uunikuivausmenetelmällä. Näyte kuivataan 105 °C ilmakehän lämpötilassa, kunnes massa on vakio ja kosteuspitoisuus voidaan määrittää massahäviöstä. Ensimmäisessä osassa otetaan huomioon nosteesta johtuva vaikutus. (SFS-EN ISO 18134-1 2015, 5.)

Toisessa osassa nostetta ei oteta huomioon, sillä sen vaikutuksen takia alustan paino kuumana on eri kuin kylmänä. Määrittäminen on yksinkertaistettu ja vaaditaan vain yksi määrittäminen. (SFS-EN ISO 18134-2 2017, 5–6.)

Kolmannessa osassa määritetään yleisen analyysinäytteen kosteus. Tässä määrittämisessä voidaan käyttää automaattisia laitteita, kuten gravimetrisiä analyysilaitteita, mikäli menetelmä validoidaan tietyn biomassatyyppin biomassa vertailunäytteellä. Siinä otetaan huomioon vaatimukset, jotka liittyvät näytteen kokoon, lämpötilaan, ilmakehään tai punnitustarkkuuteen. Analyysinäyte voidaan kuivata ilma- tai typpiatmosfäärissä. (SFS-EN ISO 18134-3 2015, 5–6.)

Lämpöarvojen määrittämisessä noudatetaan standardia ISO 18125, joka spesifioi menetelmän, jossa lämpöarvo määritetään bentsoehapolla kalibroidulla pommikalorimetrillä vakiotilavuudessa ja vertailulämpötilassa (25 °C). Tuloksena saadaan analyysinäytteen kalorimetrinen lämpöarvo (gross calorific value) vakiotilavuudessa, jolloin vesi on palamistuotteena nestemäisenä. Kiinteästä biopolttoaineesta otettu analyysinäyte poltetaan korkeapainehapessa pommikalorimetrissä määritellyissä olosuhteissa. Kalorimetrin lämpökapasiteetti määritetään kalibrointikokeilla polttamalla bentsoehappoa samanlaisissa olosuhteissa. Lämpötilan nousu määritetään lämpötiloista, jotka on otettu ennen palamisreaktiota, sen aikana ja sen jälkeen. (SFS-EN ISO 18125 2017, 6.)

Ennen analysointia pommiin laitetaan vettä tyydyttyneen höyryfaasin muodostamiseksi, jonka jälkeen koko näytteen vedystä ja kosteudesta muodostuvaa vettä voidaan pitää nestemäisenä vetenä. Analyysinäytteen kalorimetrinen lämpöarvo lasketaan korjatusta lämpötilan noususta ja kalorimetrin lämpökapasiteetista. Huomioon otetaan muun muassa syttymisenergia, sulakkeen palaminen ja sivureaktioiden aiheuttamat lämpövaikutukset. Biopolttoaineen tehollinen lämpöarvo (net calorific value) vakiotilavuudessa ja vakiopaineessa voidaan laskea analyysinäytteen kalorimetrisestä lämpöarvosta vakiotilavuudessa. Tehollisen lämpöarvon määrittämiseen vakiotilavuudessa vaaditaan tietoja analyysinäytteen kosteudesta ja vetypitoisuuksista. Happi- ja typpipitoisuudet otetaan huomioon, kun lasketaan tehollista lämpöarvoa vakiopaineessa. (SFS-EN ISO 18125 2017, 6, 7, 8.)

Muovien lämpöarvojen määrittämiseen on sovellettu myös standardia SFS-EN ISO 18125. Työssä käytettyä LECO AC 600 pommikalorimetriä voidaan käyttää kiinteiden ja nestemäisten aineiden kokonaislämpöarvojen mittaamiseen.

5 MUOVIN KÄYTTÖ ENERGiantuotannossa

Polymeerit voidaan jakaa kestopuoveihin, kertapuoveihin ja elastomeereihin eli kumeihin ja ne ovat joko luonnollisia tai synteettisiä eli keinotekoisia. Synteettiset polymeerit sisältävät usein lisä- ja täyteaineita, joilla pyritään korostamaan haluttuja ominaisuuksia. Tässä työssä käsitellään kestopuoveista polyeteeniä sekä polypropeenä. Molemmat kuuluvat polyolefiineihin eli eteenisiin polymeereihin. (Cardarelli 2018, 1014–1015, 1025.) Polyolefiiniksi kutsutaan polymeerityyppiä, joka valmistetaan hiilivedystä (Mikä on polyolefin? 2019). Polyeteeni käsittää joukon erilaisia variaatioita, jotka eroavat toisistaan molekyyliarakenteeltaan. Tässä työssä toisena polymeerinäytteenä käytettiin matalatiheyksistä polyeteeniä.

Kasvanut muovien käyttö on johtanut siihen, että mahdollisimman suuri osa käytetystä muovista halutaan talteen. Muovijätteitä voidaan hyödyntää, mutta ennen uusiokäyttöä muovijäte tulisi kierrättää. Jäte voidaan kierrättää mekaanisesti, joka on hyvä vaihtoehto, kun samanlaista helposti kerättävää materiaalia on kerääntynyt. Mekaaninen kierrätys kattaa viennin keräykseen, viranomaisen tai jäteyrityksen suorittaman keräyksen, lajittelun, etiketti-, lika- ja sisältöjäämien poistamisen sekä jälleenkäsittelyn. (Kortti6: Jätteiden käsittely n.d.)

Toisena vaihtoehtona on kemiallinen kierrätys, joka on yksi uusimmista kierrätysteknologioista. Kemiallisen kierrätyksen ideana on kierrättää muovijäte takaisin alkuperäisiksi muoveiksi tai materiaaliksi petrokemian tuotteiden valmistukseen. Kemiallisessa kierrätyksessä käytetään seuraavia menetelmiä: pyrolyysi, hydrogenointi, kaasutus ja kemolyysi. Pyrolyysissä eli kuivatislauksessa molekyylit hajotaan tyhjiössä kuumentamalla. Saatua kaasumaisia tai nestemäisiä hiilivetyseoksia voidaan jalostaa edelleen. Hydrogenoinnissa muoveja käsitellään vedyllä korkeassa lämpötilassa niin, että polymeeriketjut pilkkoutuvat. Kaasutuksessa muoveja kuumennetaan ilmassa, jolloin lopputuotteena syntyy synteetikaasua. Kemolyysissä käytetään depolymerointireaktioita, joilla erilaisia muoveja voidaan palauttaa alkuperäisiksi monomeereiksi ja sitten polymeroida uudestaan muoveiksi. (Kortti6: Jätteiden käsittely n.d.)

Jotta kierrätysmuovien lujuus ei heikkenisi, olisi hyvä käyttää yhtä ja samaa muovilaatua. Eri muovilaatuja voidaan lajitella koodijärjestelmän avulla. Käsinnä jittelun lisäksi erotusmenetelminä voidaan käyttää muovien alkuaineiden analyysia, erottelua tiheyden mukaan, sähköstaattista erottelua tai selektiivistä liuotusta. (Kortti6: Jätteiden käsittely n.d.)

Uusiomuovista voidaan valmistaa esimerkiksi jättesäkkejä, pusseja, putkia ja levyjä. Tämä vähentää energian ja raaka-aineiden käyttöä, sillä muovin valmistuksessa ei tarvitse käyttää uutta öljyä. 1 kg uusiomuovia sanotaan vähentävän 1,5 kg hiilidioksidia verrattuna kierrättämättömän muoviin käyttöön. (Suomen Uusiomuovi Oy n.d.)

Muovijätettä voidaan käyttää energian tuottamiseen ja siksi uudelleenkäyttö ja kierrätys eivät ole ainoita mahdollisuuksia vähentää muovijätettä. Muovijätteellä on lähes sama lämpöarvo kuin hiilellä tai öljyllä. Lämpöarvo voidaan vapauttaa turvallisesti ja puhtaasti polttamalla jätettä lämmön ja sähkön tuottamiseksi. Jos 8 % poltettavasta sekajätteestä on muovia, muovin osuus vapautuvasta lämpöarvosta on 30 %. Muovijätettä voidaan käyttää kolmessa eri laitoksessa energian tuottamiseksi. Jätteenpolttolaitoksessa muovijäte voidaan polttaa talousjätteen joukossa. Tuotantoprosessissa tai voimalaitoksessa muovia voidaan käyttää polttoaineen tavoin fossiilisten polttoaineiden kanssa. Esilajiteltua sekalaista muovipakkausjätettä käytetään hiilen korvikkeena paljon energiaa kuluttavassa prosesseissa, kuten sementin valmistusprosessissa. (Kortti6: Jätteiden käsittely n.d.)

Harmittavana ongelmana jätteiden poltossa on myrkyllisten kemikaalien ja yhdisteiden muodostuminen, kun prosessissa on hiiltä, happea, vetyä, klooria ja lämpöä. Dioksiinit ovat monen palamis- ja valmistusprosessin sivutuotteita, joita voi syntyä myös metsäpalojen yhteydessä. Dioksiinipäästöjä on seurattu tarkasti, jotta ne vähentyisivät ja vastaisivat tarkempia turvallisuusmääräyksiä. (Kortti 6: Jätteiden käsittely n.d.)

Muoveista on tehty ympäristöystävällisempiä valmistamalla niistä biohajoavia. Biohajoavien muovien on tarkoitus rikkoutua ja maata joko valon tai bakteerien vaikutuksesta, mutta käyttö on vielä harvinaisempaa. Biohajoavuus voidaan

nähdä myös haittatekijänä, joka vie aikaa ja tuhlaa resursseja. Biohajoavia muoveja käytetään kuitenkin esimerkiksi lääketieteessä hajoavissa tikeissä ja vaipoissa sekä maataloudessa sadonkasvua edistävissä peitekalvoissa. Myös kaatopaikkojen käyttöä vähennetään kehittämällä korvaavia talteenoton mahdollisuuksia. (Kortti 6: Jätteiden käsittely n.d.)

.

6 PUUHAKKEEN KÄYTTÖ ENERGiantuotannossa

Apuna biotuotteiden kaupankäynnissä on standardi SFE-EN 15234-1. Standardissa on asetettu yleiset vaatimukset polttoaineen laadunvarmistukseen eli tuotteen tai prosessin laadun ohjaukseen, jonka tarkoitus on varmistaa kiinteän biopolttoaineen laatu koko toimitusketjun ajan. Standardin avulla käyttäjä löytää tarvitun polttoaineen ja tuottaja pystyy valmistamaan polttoainetta vaadituilla kriteereillä. (SFS-EN 15234-1 2011, 6.)

Laadunvarmistuksen ohella biopolttoaineiden laatuluokittelu auttaa pitämään laadun halutulla tasolla. Suomessa käytetyt lämpö- ja voimalaitosten puupolttoaineet luokitellaan eri ominaisuuksien mukaan laatuluokittelustandardeissa osa 1 ja 4. Standardin mukaan ominaisuudet ovat joko pakollisia tai vapaaehtoisia. Standardin osa 1 sopii paremmin suuremmille laitoksille sen joustavamman luokittelun vuoksi, jolloin tuotteen ominaisuudella voidaan valita sellainen luokka kuin on tarpeellista. Osa 4 on puuhakkeelle, joka soveltuu kotitalouksiin tai pieniin (≤ 500 kW) teollisuuden rakennuksiin. (VTT 2014, 17.)

Puupolttoaineiden luokittelu voidaan suorittaa raaka-aineen alkuperän mukaan, jolloin puupolttoaine jaetaan seuraaviin ryhmiin (VTT 2014, 5.):

- Luonnon- ja istutusmetsän puubiomassa sekä muu luonnonpuu
- Puunjalostusteollisuudesta tulevat sivutuotteet ja tähteet
- Puu tai puutuote, joka ei ole enää käytössä

Puupolttoaineena voidaan käyttää näiden sekoituksia mutta ennen sekoitusta jokaiselle eri paikasta hankitulle polttoaineelle täytyy ilmoittaa prosentuaalinen energiasuhde. Sen määrittämiseksi polttoaineen paino ja kosteus tulisi tietää. Puupolttoaineiden ominaisuuksien määrittelyihin käytetään lukuisia eri standardeja riippuen siitä, onko kyse esimerkiksi eri yhdisteiden pitoisuuksista, polttoaineen lämpöarvosta tai tiheydestä. Puupolttoaineille määritetään muun muassa kokonaiskosteus saapumistilassa ja tehollinen lämpöarvo. (VTT 2014, 5, 7, 16.)

Metsähakevoimalaitokselle oikeutetut polttoaineet ovat kokopuu- ja rankahake, metsätähdehake- ja murske sekä kantohake. Kokopuuhake koostuu kaadetusta ja karsimattomasta puusta, josta juuristo on otettu pois. Se sisältää rungon kuorineen, oksat ja neulaset/lehdet. Kantohake koostuu kaatopinnan alapuolisesta rungon osasta ja puun juuristosta. Rankahakkeesta karsitaan pois runko ja pölkky, sillä ne eivät täytä ainespuulle asetettuja vaatimuksia. Rangalla viitataan ensisijaisesti pienikokoiseen puuhun. Haketta saadaan, kun puu paloittelaaan mekaanisesti leikkaavilla terillä 16-100 mm kokoisiksi palasiksi. (VTT 2014, 9, 11, 16.)

Hyvälaatuinen hake voidaan määrittää sen yleislaadusta – kosteusarvosta, laadun tasaisuudesta sekä palojen koosta. Heikkolaatuinen, palakooltaan vaihteleva ja kostea hake luo paljon haasteita. Kostean hakkeen kuivattamiseen kuluu energiaa, hake nokeaa, sillä on korkeammat päästöarvot ja huono lämpöhyötysuhde. Sopiva palakoko vaihtelee 5 millimetristä 50 millimetriin. Runkopuusta saadaan tasalaatuisempaa ja palakooltaan tasaisempaa haketta. Tuoreen, vastakaadetun puun kosteusarvo voi vaihdella välillä 50-60 % riippuen puulajista ja puunkorjuun ajankohdasta. Jos kosteusprosentti on yli 55 %, sitä ei kannata polttaa, sillä siitä saatu energia voi vastata lämmityskattilan lämpöhäviöitä. Kuivassa puussa voi olla lämpöarvoa 4-5 kWh/kg ja sen vuoksi hyvälaatuisen hakkeen kosteusprosentti olisi hyvä olla alle 30. Kosteutta voidaan mitata kosteusmittareilla tai laskutoimituksella, jota esimerkiksi voimalaitokset käyttävät. (Laatu n.d.)

Polttoainekaupassa kosteus on tärkein ominaisuus, joka tulisi määrittää. Niin kuin yläpuolella on todettukin, liika kosteus voi luoda haasteita. Näiden haasteiden lisäksi, sillä on vaikutusta myös kuljetuskustannuksiin. Kosteusmäärittämisestä tehdään sovituista toimituseristä. Muista valvottavista ominaisuuksista tehollinen lämpöarvo on yksi tärkeimmistä. (VTT 2014, 17, 18, 22.)

Kosteusarvojen määrittämisessä toimituserälle valitaan kosteuden enimmäisarvo. Kosteusarvot voivat vaihdella polttoaineen tasalaatuisuuden mukaan, joten kausivaihtelut täytyy ottaa huomioon. (VTT 2014, 22.) Tehollisen lämpöarvon määrittäminen perustuu kosteusotannasta mitattavaan kosteuteen sekä kuivasta että kosteammasta puusta. Kosteusnäytteitä voidaan ottaa automaattisilla otantalait-

teilla tai kuormakohtaisesti manuaalisella näytteenotolla. Kosteusvaihtelu, kuorman lajittuminen ja kosteusmääritysten epätarkkuus tuovat haasteita edustavan näytteen ottamiseen. (Pirhonen, Antikainen, Lindblad & Verkasalo 2013, 13.)

6.1 Teemahaastattelu

Haastattelu liittyy metsähakkeen käyttöön energiantuotannossa. Haastattelussa teemoina olivat yrityksen ja haastateltavan taustat, laatuluokittelu, laadunvarmistus ja sen määrittäminen sekä puuhakkeen käyttö energiantuotannossa viimeisen 10 vuoden aikana sekä tulevaisuudessa (liite 1). Haastattelu suoritettiin puhelimitse.

Haastateltavana tahona oli kaukolämpö- ja energiantuotantoon keskittyvän yrityksen toimitusjohtaja Samu Kalli. KAVo Oy toimii Ikaalisissa ja kattaa viisi eri lämpölaitosta ympäri Pirkanmaata. Yritys on kooltaan todella pieni, sillä työntekijöitä on 6 ja se tuottaa energiaa vähän alle 30 tuhatta megawattia vuodessa. Työ pitää sisällään tarkastuskäyntejä voimalaitoksille, jotka ovat etäkäyttöisiä. Tämä tarkoittaa sitä, että voimalaitoksilla ei ole henkilökuntaa. Lämpölaitostarkastuksia tehdään kolme kertaa viikossa, ja tarkastuksien yhteydessä tehdään tarvittaessa huoltotöitä. (Kalli 2020.)

Kalli valmistui metsätalousinsinööriksi Tampereen ammattikorkeakoulusta vuonna 2000 ja oli sieltä ensimmäisenä valmistuvien insinöörien joukossa. Ennen oman yrityksen perustamista hän palveli useita vuosia metsäteollisuudessa, jonka jälkeen vuonna 2006 hän oli mukana perustamassa nykyistä yritystään KAVo Oy:tä. Toimitusjohtajatehtävien lisäksi Kalli kuvaili työtehtäviin puukaupan, lämpökattiloiden säädön sekä yhteistyön viranomaisten kanssa. Hän kuitenkin osallistuu kaikkiin työtehtäviin, joita yrityksen toiminta pitää sisällään. (Kalli 2020.)

Yrityksen laatuluokittelu tulee ilmi siinä, että viranomaiset haluavat seurata kuinka paljon kutakin puulajia hakataan ja käytetään vuoden aikana. Näitä tietoja käytetään Tilastokeskuksen tilastoja varten. Kuitenkin yrityksen sisäinen

laatuluokittelu perustuu lähinnä toimenpiteisiin, joita työssä joudutaan teemmään. Puiden kaatamisen jälkeen suunnitellaan, mihin puita käytetään ja voisi käyttää, jonka jälkeen valitaan toimenpide. (Kalli 2020.)

Eri puulajeja voidaan lajitella lämpöarvon mukaan. Koivulla on kaikista parhain lämpöarvo ja männyllä huonoin. Männyn huonoin lämpöarvo johtuu muun muassa sen kuivumisesta, jolloin lämpöarvo jää matalammaksi. Yrityksessä erotellaan todella vähän eri puulajeja, joten niitä käytetään sekaisin. Tällöin huonomman lämpöarvon omaavaa lajia ei jäisi yksikseen ja saatavilla olisi aina hyvää materiaalia. Koivua erotellaan jossain määrin, sillä sitä myydään polttopuuksi. Suurin osa puusta tulee Jämijärven alueelta, mutta myös muualta Satakunnasta sekä Pirkanmaalta. KAVo Oy:n tuottama energia onkin täysin paikallista energiaa. Muuten laatuluokittelu tapahtuu niin, että korjataan karsittu ranka (rankapuu) ja kokopuusta poistetaan juuret. Yrityksellä on kaksi eri arinakattilaa, joissa toisessa polttoaineena käytetään rankapuuta ja toisessa hakkuujätettä, avuhakkuurisuja sekä männyn oksia. (Kalli 2020.)

Yritys seuraa tarkemmin standardeja, kun haketta myydään ulkopuolelle. KAVo Oy toimittaa puuta muun muassa Tampereen sähkölaitoksen Naistenlahden voimalalle, jolloin toimitetun puun on täytettävä tietyt kriteerit, jotta tuotetusta sähköstä saa sähköntuotannon tuen. Voimalaitokselle menevän hakkeen täytyy olla metsästä hankittua ja kotimaista – sahojen sivutavaroita ei hyväksytä. Paineilaitteille tarkoitettuja lakiasetuksia noudatetaan kattilalaitoksien korkean paineen vuoksi. (Kalli 2020.)

Käytettävän puun laatu määritetään pääosin silmänvaraisesti. Laitoksille menevä hake käydään läpi, jotta laatu on riittävän hyvää. Haketettavan määrän painoa seurataan kuljetusauton kuorman tilavuuden mukaan, kun puuta toimitetaan voimaloille. Naistenlahdelle menevistä kuormista määritetään tehollinen lämpöarvo saapumistilassa (toimitustila) sekä kosteus. Tehollinen lämpöarvo määritetään kerran kuukaudessa Jyväskylässä polttamalla sadasta kuormasta otetut pienet näytteet. Kosteus mitataan jokaisesta kuormasta ja se määritetään kosteusmäärittelyyn tarkoitettulla uunilla. (Kalli 2020.)

KAVo Oy:ssä tehollinen lämpöarvo mitataan näytteistä, jotka on otettu monesta kohtaa, yhdistetty ja sekoitettu sangossa. Sekoittamisen tarkoitus on saada keskiarvo ja mahdollisimman luotettava arvo. Tehollisen lämpöarvon määrittäminen on kuitenkin kallista, joten niitä ei usein oteta. KAVo Oy ei itse mittaa eri hakeladuille erikseen lämpöarvoja, sillä puhtaita yhden puun hakkeita on todella vähän. Yritys saa korvausta sen mukaan, kuinka paljon energiaa on pystytty tuottamaan toimitetusta puumäärästä eli sen mukaan, mikä on ollut hakkeen tehollinen lämpöarvo saapumistilassa. (Kalli 2020.)

Kausivaihtelut vaikuttavat laatuun suuresti ja vaikutus riippuu siitä, milloin puu on kaadettu ja milloin se korjataan. Keväällä korjattu puu kuivuu nopeammin, jolloin se saadaan nopeammin käyttöön. Talvelle kaadettu puu vaatii pitkän kuivumisajan. Yritys ei käytä tuoretta puuta, jolloin kosteudesta ei pitäisi olla haittaa. Puuta varastoidaan teiden varressa sekä terminaalikentällä, jossa puun annetaan kuivua. (Kalli 2020.)

Kallin mukaan puun käyttö on lisääntynyt hurjasti viimeisen 10 vuoden aikana ja turpeen käyttö on sen sijaan vähentynyt. Hänen mukaansa turvetta olisi hyvä käyttää ainakin 30 % huoltovarmuuden ja kattilateknologian vaatimusten vuoksi. Puuhakkeen lisäksi KAVo Oy käyttää myös kierrätettyä, puhdasta murskattua puuta, jonka lämpöarvo on kuitenkin matalampi kuin vain puuta sisältävän materiaalin. (Kalli 2020.)

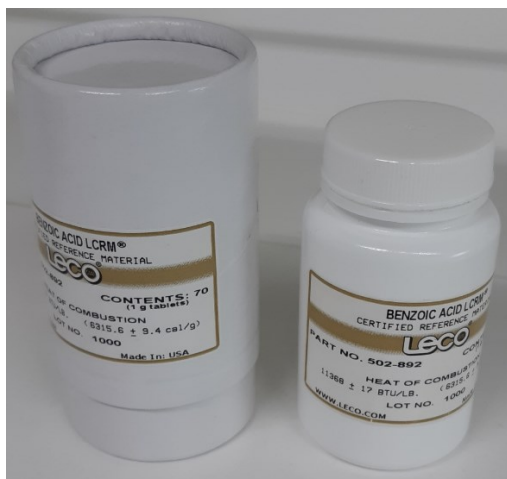
7 OPISKELIJATYÖN SUUNNITTELEMINEN JA TEKEMINEN

7.1 Kalibrointi ja näytteiden mittaus

Kalibrointi on tärkeä osa mittauslaitteen käyttöä, ja siksi se on tehtävä huolellisesti. Kalibroinnit suoritetaan mittaamalla vähintään kolmen bentsoehappotabletin lämpöarvo. Pommikalorimetri on tarkoitettu kalibroida näiden kolmen tabletin antamien arvojen mukaan. Laitteen kalibroiminen tapahtuu sille laadittujen käyttöohjeiden mukaan (liite 2). Kalibroiminen suoritetaan laadittujen käyttöohjeiden mukaan myös opiskelijatyön aikana.

Bentsoehappotableteille on annettu tarkka lämpöarvo ja arvoväli, jolle tabletin lämpöarvon olisi hyvä asettua, jotta kalibroinnista tulisi tarkka. Kalibroinnissa käytetään brittiläistä termistä yksikköä BTU/lb. Tablettien tarkka lämpöarvo on 11368 BTU/lb, joka on 26,44 MJ/kg. Mittauksissa saatujen arvojen olisi hyvä asettua mahdollisimman lähelle arvoa 11368 BTU/lb. Esimerkiksi arvo 11386 BTU/lb on jo ylittänyt arvovälin. Kuvassa 7 on standardinäytteenä käytetyn bentsoehapon pakkaus.

Kalibroimisen keston vaikuttavat ainakin arvovälin ulkopuolelle jääneet tulokset sekä tabletin palamattomuus. Sytytyslanka voi heilahtaa pommia käsiteltäessä niin, että se ei osu näytteeseen sytytyksen aikana, eikä näin ollen saa tablettia palamaan. On tärkeää, että lanka asetetaan niin, että ainakin toinen pää osuisi tablettiin. Bentsoehappotablettien lämpöarvot heittelevät paljon, jolloin tuloksina saattaa tulla liian korkeita tai matalia arvoja.



KUVA 7. Standardinäytteen pakkaus

Sekä standardinäytteen että muiden näytteiden kohdalla näyte asetetaan palamisastiaan, joka on paineistettu hapella. Ennen näytteiden asettamista astiaan ne punnitaan vain pommikalorimetrin käyttöön tarkoitetulla vaa'alla. Näytepidikkeen yläpuolelle asetetaan puuvillalanka, joka kiinnitetään sytyttimeen. Tämän jälkeen pommi asetetaan laitteeseen, joka automaattisesti vihreän käynnistyskytkimen painamisen jälkeen laskee pommin laitteen vesisäiliöön mittauksen analysoimiseksi (liite 2). (LECO 2016, 5–6, 5–9.)

7.2 Työturvallisuus

Pommikalorimetrin käyttö ei ole vaikeaa, joten sillä tehtävä laboratoriotyö sopii hyvin opiskelijoille. Laitteen käytön voi omaksua melko nopeasti. Sen käyttö kuitenkin vaatii varovaisuutta ja huolellisuutta, jotta mikään osa ei mene rikki ja tulokset olisivat tarkat. Pommikalorimetrin käytön tekee myös sujuvaksi se, että näytteiden mittaus tapahtuu täysin samalla tavalla kuin kalibrointiin käytettyjen standardinäytteiden mittaus.

Laite itsessään pitää sisällään riskin muun muassa sähköiskuun, palovammaan tai räjähdykseen. Väärin käytettynä riskinä voi olla henkilö- tai laitevahinko niin tässä laitteessa kuin jokaisessa muussakin elektronisessa laitteessa. Riskien välttämiseksi ohjeita tulee noudattaa. Laitetta on tärkeää käyttää valvojan läsnä ollessa.

Kaasumaiset tai kiinteät aineet, joita laitteen käyttämiseen tarvitaan, voivat olla myrkyllisiä suhteessa analysoitavaan näytteeseen. Ennen laboratoriokokeiden tekemistä on syytä tutustua aineiden käyttöturvallisuustiedotteisiin (SDS). Tuoteturvallisuuteen liittyen noudatetaan standardeja EN ISO 12100 (Risk Assessment – Safety of Machinery) ja EN/IEC 61010-1 (Safety requirements for electrical equipment for measurement, control, and laboratory use.). (LECO 2016, 1, 2, 1–23.)

Pommin käyttö pitää sisällään räjähdysvaaran hapen korkean paineen vuoksi. Ennen laitteen käyttöä yksi prioriteeteista on se, että käyttäjät olisivat tietoisia pommin turvallisesta käytöstä. Huoltosuosituksia tulee noudattaa. Ensimmäisessä mittauksessa kannattaa käyttää pienempää näytettä, jos tuntemattomalla näytteellä odotetaan olevan korkeampi palamislämpöarvo. Laitteella ei saa mitata näytteitä, jotka saattavat reagoida räjähtävästi. (LECO 2016, 1–44.)

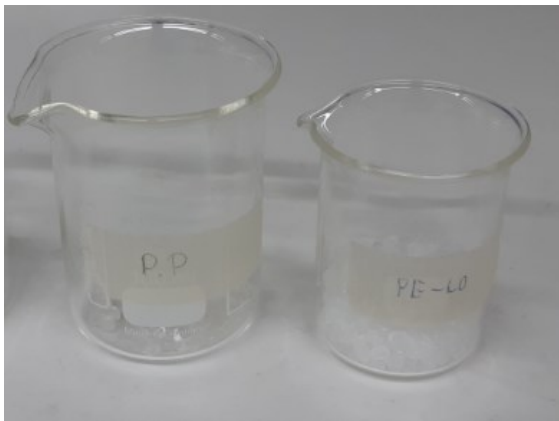
Analysoimisen jälkeen jäljelle jääneiden kaasujen poistamisessa pitää olla varovainen. Kaasunpoistohaaraan laittamisen jälkeen kuluu ääntä, jonka aikana pommi tyhjenee. Pommi on tyhjä silloin, kun ääntä ei kuulu, jonka jälkeen se voidaan poistaa kaasutelineestä turvallisesti.

7.3 Näytteet

Näytteiden valinta opiskelijatyötä varten sujui nopeasti ja mitattavaksi materiaaleiksi valikoituivat puuhake ja muovi. Puuhakkeen valintaan vaikuttivat oma mielenkiinto puuhun materiaalina sekä se, että puuhakkeen käyttö on kasvanut muiden uusiutuvien energianlähteiden joukossa. Polymeerien valintaan vaikuttivat toivomus, että niistä määritettäisiin lämpöarvoja sekä se, että niitä käytetään energiantuotannossa suurten muovista koostuvien jätemäärien vuoksi. Muovinäytteiden käyttö on myös hyvin yleistä erilaisissa laboratoriotöissä. Muovi on jokaiselle tuttu materiaali ja sitä on helppo käsitellä.

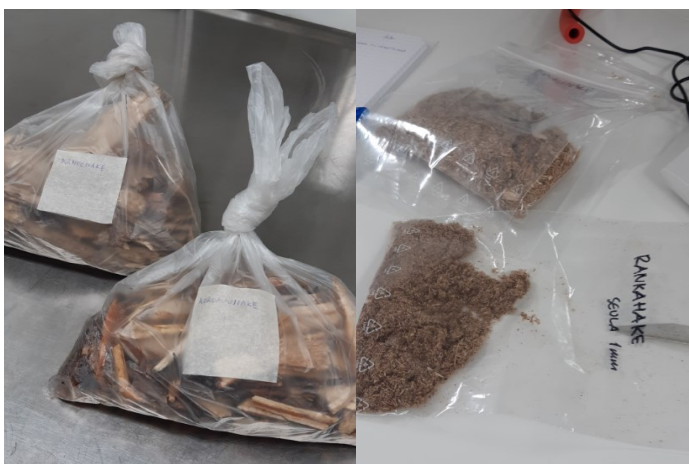
Jos näytteenä käytetään vaikeasti syttyvää materiaalia, LECO suosittelee parafiiniöljyn laittoa upokkaaseen. Ennen mittauksia näytteitä ei kannata käsitellä paljain sormin näytteen kontaminaatoriskin vuoksi. (LECO 2016, 5–5.)

Pommikalorimetrillä määritettiin kalorimetrinen lämpöarvo polypropeenille (PP) ja matalatiheyksiselle polyeteenille (PE-LD). Mittauksissa käytettiin muovirakeita, jotka eivät vaatineet esikäsittelyä ennen laitteen käyttöä (kuva 8).



KUVA 8. Polymeerinäytteet

Mittauksien toisena materiaalina käytettiin puuta. Näytteinä olivat kolme erilaista metsähaketta: kokopuuhaake, rankahake sekä kantohake. Ennen mittauksia näytteitä täytyi käsitellä, sillä puuhakkeiden huomattiin olevan liian kosteita. Kosteuden vuoksi jauhaminen ei onnistunut ilman jauhimen seulan tukkeutumista. Mittauksiin valittu puuhake vaikutti siihen, kuinka montaa laitetta työn aikana käytetään. Opiskelijatyö (liite 3) tulee sisältämään kahden laitteen käytön pommikalorimetrin lisäksi. Laitteet käydään läpi myöhemmin.



KUVA 9. Puunäytteitä hakkeena sekä jauhettuna

Rankahakkeelle määritettiin poikkeuksellisesti enemmän lämpöarvoja kuin muille hakelaaduille tai muoveille. Yhden liian kosteaksi havaitun puuhakelaadun, rankahakkeen, kosteuspitoisuudeksi mitattiin kosteusanalysaattorilla noin 50 %. Kosteuspitoisuus määritettiin, jotta joitain mittauksia voitaisiin tehdä. Kolme ensimmäistä rankahakemittausta tehtiin näytteille, joille määritettiin tämä kosteuspitoisuus varotoimenä. Loput hakenäytteet pidettiin vielä yhden yön lämpöuunissa 105 celsiusasteessa ja muutama päivä lämpökaapissa ennen jauhamista. Uunin jälkeen näytteet olivat täysin kuivia, mutta on mahdollista, että kosteutta oli kertynyt niiden ollessa huoneenlämmössä. Tämän vuoksi laskennallisissa määrittelyksissä kosteusprosentti on oletettu pieneksi.



KUVA 10. Precisan XM 60 kosteusanalysaattori ja Retsch SM 300 myllyjauhin

Opiskelijatyön tekemiseen varataan aikaa 4 tuntia, minkä vuoksi näyte ei saa olla liian kostea. Tämän vuoksi opiskelijatyössä käytetään ilmakeivattua eli analyysikostea puuhaketta. Kosteaa puuhaketta on tarkoitus ilmakeivattaa koulun laboratorion tiloissa noin viikon ajan ennen työn aloitusta. Ilmakeivatusta ja jauhetusta puuhakenäytteestä olisi tarkoitus määrittää kaksi kosteusmäärittystä, joista voidaan laskea keskiarvo. Tätä tulosta käytetään myöhemmin, kun lämpöarvoja määritetään laskennallisesti.

8 TYÖN MITTAUKSIEN TULOKSET

Pommikalorimetriin liitetystä ACWin Software -ohjelmistosta on mahdollista saada erilaisia tuloksia mittauksista. Ohjelmisto muodostaa jokaiselle näytteelle taulukon, jossa näkyy massa, lämpöarvo, analyysipäivä sekä vaipan lämpötila. Ohjelmisto laskee myös jokaiselle elementille keskiarvot massasta, lämpöarvosta ja vaipan lämpötilasta sekä ilmoittaa keskihajonnan ja suhteellisen keskihajonnan. Lämpötila vaihtelee mittauksien aikana vain vähän, sillä tarkoituksena on, että vaipan avulla lämpötilavaihtelut pidettäisiin tasaisina (SFS-EN 15400 2018, 62). Näiden lisäksi ohjelmistosta on mahdollista saada printattua kuvaajia, jotka kuvaavat lämpöarvon tai vaipan lämpötilan muutosta ajan suhteen tai kuvaajan, jossa voi nähdä paljon tietyn materiaalin eri lämpöarvokäyrät eroavat toisistaan. Ohjelman määrittämät arvot sekä edellä mainitut kuvaajat ovat liitteessä 4.

8.1 Kalibrointi

Kalibrointi suoritetaan jokaisena päivänä ennen mittauksia. Kun kolme lähelle toisiaan osuvaa bentsoehappotabletin lämpöarvoa on saatu mitattua, laite on valmis kalibroitavaksi (liite 2). Mittauksia on suositeltavaa ottaa niin monta, että ne osuisivat suhteellisen lähelle toisiaan. Mittauksien aikana kalibrointi suoritettiin kolme kertaa kolmena eri päivänä. Tulokset voi nähdä liitteestä 5.

Kalibroinnin ajaksi laitteelle asetetaan yksiköksi BTU/lb, mutta se vaihdetaan yksikköön J/g ennen näytteiden mittaamista (liite 2). Jokaisena kertana mittauksia täytyi tehdä 4-5, jonka jälkeen saatiin 3 tulosta kalibrointia varten. Bentsoehapolle annetun arvovälin (11368 BTU/lb +/- 17) ulkopuolelle jääneet arvot pyrittiin karsimaan pois.

8.2 Muovit

Muovien kalorimetristen lämpöarvomittauksien tulokset ovat liitteessä 5 ja lasketut lämpöarvot löytyvät liitteestä 6. Mitattuja ja laskettuja arvoja on oleellista verrata myös kirjallisuusarvoihin, joita löytyy liitteestä 7 (Walters, Hackett & Lyon n.d., 7).

Kohdassa 2.2. esitettyjen kaavojen avulla muovinäytteille voidaan määrittää laskennallisesti tehollinen lämpöarvo vakio-tilavuudessa, kalorimetrinen lämpöarvo, tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa sekä tehollinen lämpöarvo saapumistilassa. Esimerkkilaskut määritetään polypropeenille käyttäen massaa 0,2327 g ja mitattua lämpöarvoa 46385,0 J/g. Kosteusprosentin oletetaan olevan nolla. Vedyn määrää kosteassa näytteessä ei tarvitse määrittää, mikä yksinkertaistaa laskuja.

Vetypitoisuus lasketaan hyödyntämällä polypropeenin rakennekaavaa, jolloin saadaan seuraava yhtälö:

$$[H] = \frac{2 \cdot M(H_2)}{2 \cdot M(H_2) + M(C)} \cdot 100 = 14,3733\%.$$

Jonka jälkeen voidaan määrittää tehollinen lämpöarvo vakio-tilavuudessa kaavalla (1):

$$Q_{net,m} = 46385,0 \frac{J}{g} - 206 \cdot 14,3733 \cdot \frac{100 - 0}{100 - 0} - 23 \cdot 0 = 43424,1 J/g$$

Kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo voidaan selvittää seuraavalla kaavalla (2):

$$Q_{gr,d} = 46,3850 \frac{MJ}{Kg} \cdot \frac{100}{100 - 0} = 46,385 MJ/Kg$$

Kun vetypitoisuus tiedetään, voidaan määrittää vedyn palaessa syntynyt vesimäärä seuraavilla yhtälöillä:

$$m(H_2) = 0,2327 \text{ g} \cdot 0,14733 = 0,033447.. \text{ g}$$

$$n(H_2) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = 0,016591.. \text{ mol}$$

$$n(H_2O) = n(H_2)$$

$$m(H_2O) = n(H_2) \cdot M(H_2O) = 0,298897.. \text{ g}$$

$$M = \frac{m(H_2O)}{m(\text{näyte})} \cdot 100 = 128,447..$$

Tämän jälkeen lukuarvot voidaan sijoittaa tehollisen eli alemman lämpöarvon kaavaan (3) seuraavasti:

$$Q_{net,d} = 46,385 \frac{MJ}{Kg} - 0,02441 \cdot 128,447.. = 43,2496.. MJ/Kg$$

Alempaa lämpöarvoa käyttäen voidaan määrittää tehollinen lämpöarvo saapumistilassa kaavalla (4):

$$Q_{net,ar} = 46,2496.. \frac{MJ}{Kg} \cdot \frac{100 - 0}{100} - 0,02443 \cdot 0 = 43,2496.. MJ/Kg$$

8.3 Puuhakkeet

Eri hakelaatujen tulokset löytyvät liitteestä 5. Tuloksista voidaan huomata, että hakelaatujen lämpöarvojen välillä ei ole suurta eroa ja jossain määrin ne limittyvät. Puuhakkeille lasketut lämpöarvot löytyvät liitteestä 6. Muovien tavoin puuhakelaaduille mitattuja ja laskettuja lämpöarvoja voidaan verrata liitteessä 7 oleviin kirjallisuusarvoihin (Alakangas 2000, 152; VTT 2014, 58, 59).

Osiossa 2.2. esitettyjen kaavojen avulla myös puunäytteille voidaan määrittää tehollinen lämpöarvo vakiotilavuudessa, kalorimetrinen lämpöarvo, tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa sekä tehollinen lämpöarvo saapumistilassa. Esimerkikilaskuina lämpöarvot määritetään rankahakkeelle, käyttäen punnittua massaa 0,0811 g ja mitattua lämpöarvoa 19849,03 J/g. Mittauksia ennen näytteille 4-6 ei määritetty kosteutta, joten sen oletetaan olevan pieni 1%, sillä näytteitä pidettiin uunissa 105 celsiusasteessa. Oletetaan myös, että näytteet eivät imeneet paljoa kosteutta ollessaan muutaman päivän huoneenlämmössä. Vedyn pitoisuudeksi oletetaan 6 % (Puun koostumus n.d.).

Vertailun vuoksi rankahakkeelle määritettiin toinen tehollinen lämpöarvo saapumistilassa käyttäen kosteutta ennen näytteen kuivaamista kosteusanalysaattorilla. Koska lämpöarvoissa ei ole suuria vaihteluita, laskussa käytetään saatua tehollista lämpöarvoa kuiva-aineessa 1 % kosteudella. Kuitenkin kosteudeksi tässä laskussa vaihdetaan kosteusanalysaattorin antamien tuloksien keskiarvo, jolloin saadaan realistisempi tulos. Kosteutena käytetään 47,5 %. Laskettu tulos on liitteessä 5.

Ennen lukuarvojen sijoittamista kaavaan, määritetään vedyn kokonaisuus näytteen massasta massaprosentteina. Veden massa näytteessä:

$$m(H_2O) = 0,0811 \text{ g} \cdot 0,01 = 0,000811..g$$

Vedyn määrä kuivassa näytteessä sekä vedessä:

$$m(H_{2,k}) = (0,0816 \text{ g} - 0,000816 \text{ g}) \cdot 0,06 = 0,004817.. \text{ g}$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = 0,00004501.. \text{ mol}$$

$$n(H_2O) = n(H_2)$$

$$m(H_{2,v}) = n(H_2O) \cdot M(H_2) = 0,0000907.. \text{ g}$$

Vedyn määrä näytteestä painoprosentteina:

$$\frac{m(H_{2,v}) + m(H_{2,k})}{m(\text{näyte})} \cdot 100 = 6,0519..$$

Yhtälössä puuhakkeen kosteuspitoisuutena käytetään oletettua kosteusprosenttia 1 %. Polttoaineen kosteuspitoisuus on sama kuin analysoidun näytteen kosteus eli $M_T = M$.

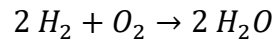
Sijoitetaan arvot kaavaan (1), jolloin saadaan tehollinen lämpöarvo vakiotilavuudessa:

$$Q_{net,m} = 19849,03 \frac{\text{J}}{\text{g}} - 206 \cdot 6,0519 \cdot \frac{100 - 1}{100 - 1} - 23 \cdot 1 = 18579,3 \text{ J/g}$$

Kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo saadaan kaavasta 2:

$$Q_{gr,d} = 19,84903 \frac{\text{MJ}}{\text{Kg}} \cdot \frac{100}{100 - 1} = 20,0495 \text{ MJ/Kg}$$

Tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa määritetään kaavan 2 avulla. Ennen lukuarvojen sijoittamista määritetään veden palaessa syntyvän veden määrä.



Happea on ylimäärin, joten veden massa lasketaan vedyn ainemäärää käyttäen.

$$n(H_2O) = n(H_2)$$

$$n(H_2) = \frac{m(H_{2,k})}{M(H_2)} = 0,002389..mol$$

$$m(H_2O) = n(H_2) \cdot M(H_2O) = 0,043047..g$$

$$M = \frac{m(H_2O)}{m(kuiva - aine)} \cdot 100 = 53,6153..$$

Sijoitetaan laskettu syntynyt vesimäärä kaavaan (3):

$$Q_{net,d} = 20,0485 \frac{MJ}{Kg} - 0,02441 \cdot 53,615.. = 18,7408..MJ/Kg$$

Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa lasketaan kaavan (4) mukaan:

$$Q_{net,ar} = 18,7408.. \frac{MJ}{Kg} \cdot \frac{100 - 1}{100} - 0,02443 \cdot 1 = 18,5289..MJ/Kg$$

8.4 Tuloksien arviointi

Mittaukset sujuivat hyvin ja suurempia haasteita ei niiden osalta tullut vastaan. Mittaaminen on nopeaa ja yhteen mittaukseen kuluukin uudemmalta käyttäjältä noin 15-12 minuuttia. Yhden näytteen mittauksen kestosta voidaan päätellä, kuinka monta näytettä neljässä tunnissa voisi mitata. Mittauksien keston lisäksi käytettävään aikaan voi vaikuttaa muita tekijöitä, kuten kalibroinnin kesto, jonkin osan toimimattomuus tai näytteen palamattomuus.

Käyttöohjetta oli helppo seurata ja se kattoi hyvin mittauksen aikana vastaan tulevat vaiheet. Pommikalorimetrin käytön tekee helpommaksi se, että kalibroinnin jälkeen muiden näytteiden mittaaminen tehdään samalla tavalla. Mittauksien olosuhteet olivat samankaltaiset ja mittaukset suoritettiin aina ohjeiden mukaan.

On tullut ilmi, että ennen kalibroitua bentsoehappotablettien lämpöarvojen tulisi asettua mahdollisimman lähelle bentsoetabletille määritettyä tarkkaa lämpöarvoa. Tablettien arvot vaihtelivat suuresti, joten kolmella mittauksella ei kalibrointikerroista selvitty. Tuloksien heittelyyn voi vaikuttaa esimerkiksi upokkaiden pinnalle kertynyt noki tai UPH-veden määrä pommissa, mutta muuten arvojen heittelyä on vaikea selittää. Eniten nokea muodostui puuhakkeesta, mutta tätä varten upokkaan puhdistamiseen on siihen tarkoitettu teräsharja. Pommiin lisätään aina ennen analysointia 5 ml UPH-vettä, mutta koska pommia ei kauttaaltaan kuivattu, UPH-vettä on voinut jäädä pommiin suurempi määrä.

Muovien lämpöarvot eivät eroa paljoa toisistaan, mutta keskiarvoista voitaisiin tehdä päätelmä, että polypropeenilla on hieman suurempi lämpöarvo kuin matalan tiheyden polyeteenillä. Tähän voisi vaikuttaa molekyylin rakenne. Samalla tavalla puuhakkeiden kohdalla voitaisiin tehdä päätelmä, että kantohakkeella olisi suurin lämpöarvo ja rankahakkeella pienin. Tuloksien perusteella ei voisi suoraan sanoa, että hakelaadun pystyisi tunnistamaan lämpöarvosta, sillä tulokset jokseenkin limittyvät.

Kun arvoja verrataan liitteessä 7 oleviin kirjallisuusarvoihin, voidaan huomata, että puuhakelaatujen teholliset lämpöarvot asettuvat kirjallisuusarvojen väliin. Eri-laisille materiaaleille on varmaankin vaikeaa tai lähes mahdotonta ilmoittaa vain

yhtä oikeaa vastausta, sillä mittauksiin voi vaikuttaa suuresti olosuhteet sekä mittauksiin käytettävä laite. Esimerkiksi teholliseen lämpöarvoon saapumistilassa vaikuttaa näytteen kosteus. Mitä kosteampi näyte, sitä matalampi lämpöarvo. Kuivalle näytteellä määritetyt teholliset lämpöarvot ovat siis lähempänä kalorimetrisiä lämpöarvoja. Muovien kohdalla voidaan huomata, että lasketut arvot ovat alempia kuin mitatut arvot. Tässä työssä ei ole otettu huomioon eri näytteissä olevia yhdisteitä, kuten tuhkapitoisuutta, mikä vaikuttaa tulokseen.

Molempien materiaalien osalta laskennallisista tuloksista voi huomata, että jokaisen määrittelyn kohdalla kalorimetrinen arvo on ylempi kuin tehollinen arvo. Tehollisen lämpöarvon kuuluisikin olla matalampi. Muovien osalta alempi lämpöarvo on sama kuin tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, sillä kosteuspitoisuuden oletettiin olevan nolla.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA ARVIOINTI

Opinnäytetyössä on tullut esille muovin ja puun lämpöarvojen määrittämisen tärkeys ja se, kuinka lämpöarvoja voidaan hyödyntää. Työssä käytettiin materiaaleina muovia ja puuta, joiden osalta lämpöarvojen määrittäminen vaikuttaa siihen, mihin niitä käytetään. Muovin tulevaisuuden voi nähdä valoisana sen mukautuvuuden ansiosta. Se sopii moneen eri käyttötarkoitukseen ja voi suojella käyttäjää ääriolosuhteilta funktionaalisen toiminnallisuuden ansiosta. Puu on yksi uusiutuvista raaka-aineista ja sen käyttö energiantuotannossa on kasvanut. Puuta käytetään laajasti muihinkin sovelluksiin, kuten esimerkiksi elintarvikepakkauksien kartonkiin.

Opinnäytetyön merkityksellisyys tulee esille opiskelijatyön laadinnassa. Opiskelijatyö tehtiin Tampereen ammattikorkeakoululle, jossa sitä tullaan hyödyntämään laboratoriototeutuksilla. Työtä tarjotaan vaihto-opiskelijoille, joten pommikalorimetrin käyttöohjeiden ja opiskelijatyön ohjeen kääntäminen englanniksi olivat oleellinen osa opinnäytetyötä. Laadittu opiskelijatyö auttaa opiskelijoita tutustumaan uuden laitteen käyttöön sekä ymmärtämään polttoaineiden tärkeää ominaisuutta, lämpöarvoa. Kokeellisen opiskelijatyön laatiminen oli kiintoisa ja sopivan laaja prosessi, jonka aikana oli mahdollisuus oppia ja ymmärtää, mitkä asiat voivat vaikuttaa työn tekemiseen.

Haasteena voi olla se, että työstä on suoriuduttava neljässä tunnissa. Ennen mittauksia on syytä ottaa huomioon materiaalin hienojakoisuus/pienikokoisuus ja kuiva-ainepitoisuus. Materiaalin on oltava tarpeeksi hienojakoista ja pienikokoista ennen punnitsemista upokkaaseen. Liian kostea materiaali tukkii helposti jauhi-men seulan eikä materiaalia tipu vastaanottoastiaan. Näitä kahta ominaisuutta voidaan pitää haasteina, jotka ovat vältettävissä, mutta voivat vaikuttaa työn suorittamiseen käytettyyn aikaan. Laskennallisessa osuudessa on hyvä ottaa huomioon se, että polymeerinäytteiden tarkat tiedot eivät olleet saatavilla laboratoriomittauksia tehdessä.

Mittauksien aikana esiintyvät haasteet voivat olla näytteen palamattomuus, kun sytytinlanka ei ole kosketuksessa näytteen kanssa, pommin likaantuminen kesken mittauksien tai ongelmat pommin paineistamisessa tai kaasujen tyhjentämisessä. Pommin paineistamiseen ja kaasujen poistoon liittyy tarkemmin kaasuteelineen vipujen toimimattomuus, jolloin vipu ei pysy oikeassa asennossa. Tämä vaikuttaa siihen, että pommi ei täyty tai tyhjene kaasuista oikealla tavalla, jolloin mittaukset voivat keskeytyä. Kun laitteella on tehty paljon mittauksia, esille tulevat myös huoltosuositukset ja erilaisten osien vaihtaminen uusiin osiin. Ennen opiskelijatyön aloitusta laitetta olisi hyvä käyttää, jolloin riski jonkin osan toimimattomuuteen olisi pienempi.

Muovinäytteitä on mahdollista saada koululta, sillä se on yleinen materiaali erilaisissa laboratoriotöissä. Puuhakenäytteiden hankkiminen mittauksia varten on hieman hankalampaa, mutta alussa toteutuksella voidaan käyttää jäljelle jääneitä näytteitä. Kuitenkin pitää ottaa huomioon se, että jäljelle jääneet näytteet ovat täysin kuivia. Tähän työhön hankitut puuhakenäytteet olivat itsehankittuja. Mitattujen arvojen samankaltaisuuksien vuoksi on järkevintä, että opiskelijatyössä mitattaisiin lämpöarvo yhdelle puuhakelaadulle sekä yhdelle muoville. Rajattu neljä tuntia riittääkin, kun arvot mitataan vain kahdelle näytteelle kaksi kertaa tuloksien luotettavuuden vuoksi. Pienien erojen vuoksi eri puuhakelaatujen näytteiden sekoittumisesta ei koituisi ongelmia.

Pommikalorimetri saatiin Tampereen ammattikorkeakoululle vuonna 2019, joten sitä ei ole vielä käytetty opetustarkoitukseen. Mittauksia tehdessä huomattiin, että ennestään laadittu käyttöohje oli hyvä ja mittaukset sujuivat hyvin. Tuloksien saaminen ohjelmasta kaippaa vielä tutustumista, sillä nyt tukeuduttiin kuva-kaappauksien ottoon, jonka jälkeen ne siirrettiin työpöydälle odottamaan siirtoa muistitikulle. Kuvaajia ja tuloksia on mahdollista printata mutta se ei valitettavasti onnistunut. Näihin yhteysongelmiin onkin syytä keksiä ratkaisut ja ladata tietokoneelle esimerkiksi Word tai Excel, joiden kautta tulokset saisi helposti siirrettyä esimerkiksi muistitikulle. Yhteenvetona opinnäytetyöstä voisi sanoa, että työ on onnistunut ja opiskelijoille tarkoitettu laboratoriotyö saatiin laadittua. Toteutuksien jälkeen työ voi muokkautua vielä paremmin koulun tarpeiden mukaiseksi.

LÄHTEET

11.2.3 Calorific value. 2019. Second and Third Generation of Feedstocks - The Evolution of Biofuels. Basile, A., Dalena, F. Amsterdam: Elsevier. E-kirja. Vaatii käyttöoikeuden. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0122ERI2/second-third-generation/calorific-value>

19.2.1 Calorific value. 2019. Second and Third Generation of Feedstocks - The Evolution of Biofuels. Basile, A., Dalena, F. Amsterdam: Elsevier. E-kirja. Vaatii käyttöoikeuden. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0122EXA3/second-third-generation/properties-calorific-value>

Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., Korhonen, J. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT. Luettu 11.5.2020. <https://www.slideshare.net/VTTFinland/suomessa-kytettvien-polttoaineiden-ominaisuuksia>

Alakangas, E. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT. PDF-tiedosto. Luettu 4.5.2020. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/2000/T2045.pdf>

Alakangas, E. n.d. Polttokelpoisten muovien tunnistaminen. VTT prosessit. PDF-tiedosto. Luettu 16.4.2020 https://peda.net/pielavesi/perusopetus/pyp69l/oppiaineet2/kemia/muovit/mp/mp:file/download/0132967829ab9170d2a96d406677e54d188990ef/pdftko_412385c_Muovin_poltto_ohje%20%286%29.pdf

Cardarelli, F. 2018. Materials Handbook. A Concise Desktop Reference. 3rd Edition. Cham: Springer. E-kirja. Vaatii käyttöoikeuden. <https://link-springer-com.libproxy.tuni.fi/book/10.1007/978-3-319-38925-7>

Cleveland, C. J., Morris, C. 2006. Dictionary of Energy. 1st ed. Amsterdam, Elsevier. E-kirja. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/reader.action?docID=269611>

Daintith, J., Martin, E. 2010. Dictionary of Science. Calorific value. 6th Edition. University of Oxford: Oxford University Press. E-kirja. Vaatii käyttöoikeuden. https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpDSE00001/cid:kt007X4PV3/viewerType:khtml//root_slug:dictionary-science-6th/url_slug:calorific-value?b-q=calorific%20value&sort_on=default&b-subscription=true&b-group-by=true&page=1&b-sort-on=default&b-content-type=all_references&include_synonyms=no&view=collapsed&zoom=1&q=calorific%20value

Energiateollisuus ry. 2020. Energiavuosi 2019. Kaukolämpö. PDF-tiedosto. Luettu 16.4.2020. https://energia.fi/files/4402/Energiavuosi2019_Kaukolampo_ME-DIAKUVAT_20200120.pdf

Grachanen, C. L. 2011. True meaning. Quality Progress, 44. p. 50-51. Pro-Quest. Luettu 7.4.2020 <https://search-proquest-com.libproxy.tuni.fi/docview/909621201/fulltextPDF/755A98B6C6D24F4FPQ/1?accountid=14242>

Hake. n.d. Bioenergian Pikkujättiläinen. Luettu 12.4.2020. <https://www.bioenergianeuvoja.fi/biopolttoaineet/hake/>

Hurmalainen, J., Virtanen, R. 2019. LECO AC600 Pommikalomietri. Käyttö-ohje. Tampereen ammattikorkeakoulu. Tulostettu 21.2.2020.

Ilmastomuutoksen hillintä ohjaa energiantuotantoa. n.d. energiateollisuus ry. Luettu 11.4.2020. <https://energia.fi/energiasta/energiantuotanto>

Joint Committee for Guides in Metrology. 2012. International vocabulary of metrology – Basics and general concepts and associated terms (VIM). 3rd edition, 2008 version. PDF-tiedosto. Luettu 7.4.2020. https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf

Kalli, S. Toimitusjohtaja. 2020. Haastattelu. 23.4.2020. Haastattelija Haapasalo, R. Litteroitu.

Kortti 1: Johdanto muoveihin. n.d. Muoviteollisuus ry. Muovien ihmeellinen maailma -opetuspaketti. PDF-tiedosto. Luettu 16.4.2020. https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/opetusmateriaalit/muovien_ihmeellinen_maailma/

Kortti 6: Jätteiden käsittely. n.d. Muoviteollisuus ry. Muovien ihmeellinen maailma -opetuspaketti. PDF-tiedosto. Luettu 16.4.2020. https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/opetusmateriaalit/muovien_ihmeellinen_maailma/

Kuokkanen, M., Kolppanen, R., Kuokkanen, T. n.d. Nesteiden ja Kiinteiden Aineiden Lämpöarvojen Määritys. Oulun ammattikorkeakoulun raportit ja julkaisut. PDF-tiedosto. Luettu 30.3.2020. https://www.oamk.fi/hankkeet/ekopelletti/docs/ekopelletti_info_010911.pdf

Kuusisto, T. 2009. Pommikalomietria palamislämpöjen määrityksessä. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Laatu. n.d. Bioenergian Pikkujättiläinen. Luettu 12.4.2020. <https://www.bioenergianeuvoja.fi/biopolttoaineet/hake/laatu/>

Lackner, M., Palotás, Á. B., Winter, F. 2013. Combustion: from Basics to Applications. German: Wiley-VCH. E-book. Saatavilla osittain: https://books.google.fi/books?hl=fi&lr=&id=KU0SAAAAQ-BAJ&oi=fnd&pg=PP5&dq=Combustion:+from+basics+to+applications&ots=yq7v5rwwPh&sig=0zdBgfltlj6VZHooVIRiwDSwong&redir_esc=y#v=onepage&q=Combustion%3A%20from%20basics%20to%20applications&f=false

Lampela, M. 2017. Laboratoriotyö Differentiaaliselle Pyyhkäisykalorimetrille. Biotuote- ja prosessitekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

LECO Empowering Results. n.d. AC600 Semi-Automatic Isoperibol Calorimeter. Luettu 24.3.2020. <https://www.leco.com/product/ac600>

LECO. 2016. AC600 Automatic Calorimeter Instruction Manual. Version 1.2x, Part Number 200-718. PDF-tiedosto. Luettu 8.4.2020.

Mikä on Polyolefin? 2019. Muoviteollisuus ry. Luettu 16.4.2020. https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/kysy_muovista/?Cat=5&Qst=601

Muovi Tärkeässä Tehtävässä. 2018. Muoviteollisuus ry. Luettu 19.4.2020. <https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit/>

Muovien tunnistaminen polttamalla. n.d. Aikolon Expertise in Plastics. Luettu 1.5.2020. <https://www.aikolon.fi/muovitietoa/muovien-tunnistaminen-polttamalla>

Muovit ovat monipuolinen materiaaliryhmä. n.d. Muoviteollisuus ry. Luettu 16.4.2020. <https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit/>

Niinikoski, V-P. 2007. Pommikalorimetrin IKA C200 validointi ja käyttö lämpöarvon määrittämisessä. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Pirhonen, I., Antikainen, J., Lindblad, J., Verkasalo, E. 2013. Puubiomassan mittaustarpeet ja kehittämisenäkemykset. PDF-tiedosto. Luettu 11.4.2020. <http://www.metla.fi/julkaisut/workingpapers/2013/mwp278.pdf>

Polta Muovijätettä Varoen! n.d. Rantasalmen kunta. Luettu 19.4.2020. http://rantasalmi.fi/uploads/pdf/Jatehuolto/42_Muovit.pdf

Puun koostumus. n.d. Bioenergian Pikkujätkiläinen. Luettu 28.4.2020. <https://www.bioenergianeuvoja.fi/faktaa/puun-lampoarvo/>

Pöyry. 2015. Loppuraportti. Luettu 11.4.2020. https://energia.fi/files/405/ET_Jatteiden_energiakaytto_Loppuraportti_161015.pdf

SFS-EN 15234-1. 2011. Kiinteät biopolttoaineet. Polttoaineen laadunvarmistus. Osa 1: yleiset vaatimukset. Luettu 27.4.2020. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/175842.html.stx>

SFS-EN 15400. 2018. Kiinteät kierrätyspolttoaineet. Lämpöarvon määrittäminen. Luettu 23.4.2020. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/290731.html.stx>

SFS-EN 18125. 2017. Solid biofuels. Determination of calorific value. Luettu 23.4.2020. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ISO/ID2/1/495990.html.stx>

SFS-EN 18134-1. 2015. Solid biofuels. Determination of moisture content. Oven dry method. Part 1: Total moisture. Reference method. Luettu 27.4.2020. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ISO/ID2/1/395229.html.stx>

SFS-EN 18134-2. 2017. Solid biofuels. Determination of moisture content. Oven dry method. Part 2: Total moisture. Simplified method. Luettu 27.4.2020. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/1/470074.html.stx>

SFS-EN 18134-3. 2015. Solid biofuels. Determination of moisture content. Oven dry method. Part 3: Moisture in general analysis sample. Luettu 27.4.2020. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/1/396214.html.stx>

SFS-EN ISO 14780. 2017. Kiinteät biopolttoaineet. Näytteen esikäsittely. Muutos A1, 2019. Luettu 4.5.2020. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/1/858784.html.stx>

SFS-EN ISO 17225-4. 2014. Kiinteät biopolttoaineet. Polttoaineen laatuvaatimukset ja luokat. Osa 4: Laatuluokiteltu puuhake. Luettu 27.4.2020. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/1/307044.html.stx>

Suomen Uusiomuovi Oy. n.d. Kuluttajien muovipakkausten keräys. Luettu 16.4.2020. http://www.uusiomuovi.fi/fin/kuluttajalle/miksi_kierratan/

Taylor, J. K. 1993. Standard Reference Materials: Handbook for SRM Users. NIST Special Publication 260-100. 1985 Edition. U.S.: Gaithersburg. E-book. https://books.google.fi/books?hl=fi&lr=&id=p-2reK3S6yoC&oi=fnd&pg=PR5&dq=standard+reference+materials+handbook+for+srm+users+nist+special+publication+mannual+pdf&ots=MMLqTw_fYj&sig=elWxPvp0_jqy4Vk1nnc43eyTloQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

Valtioneuvosto. 2017. Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisuja, Valtioneuvoston selonteko kansallisesta energia- ja ilmastostrategiasta vuoteen 2030. Luettu 18.4.2020. <https://valtioneuvosto.fi/documents/1410877/3506436/Valtioneuvoston+selonteko+kansallisesta+energia-+ja+ilmastostrategiasta+vuoteen+2030.pdf>

VTT. 2014 Puupolttoaineiden laatuohje. PDF-tiedosto. Luettu 25.3.2020. https://www.vttresearch.com/sites/default/files/julkaisut/muut/2014/VTT-M-07608-13_2014_%20update.pdf

Walters, R. N., Hackett, S. M., Lyon, R. E. n.d. Heats of combustion of high temperature polymers. PDF-tiedosto. Luettu 15.5.2020. <http://large.stanford.edu/publications/coal/references/docs/hoc.pdf>

LIITTEET

Liite 1. Haastattelun kysymykset

HAASTATTELU PUUN KÄYTÖSTÄ ENERGIANLÄHTEENÄ

KYSYMYKSET TEEMOITTAIN:

TAUSTAA

1. Yritys

- Nimi, toimiala ja milloin perustettu?
- Työtehtäväsi yrityksessä? Mikä on työkokemuksesi? Millainen on normaali työpäivä?
- Kuinka suurikokoisesta yrityksestä on kyse? Henkilömäärä? Paljon tuottaa energiaa?
- Mitä työtehtäviä työhön kuuluu?

LAATULUOKITTELU

1. Kuinka suuri osa materiaalin laatuluokittelulla on energiantuotannossa?
2. Kuinka luokittelu tapahtuu?
3. Mitä standardeja noudatatte ja kuinka tärkeää niiden noudattaminen on?

LAADUNVARMISTUS JA LAADUN MÄÄRITTÄMINEN

1. Kuinka määritätte käytettävän puun laadun?
2. Kuinka laatu varmistetaan?
3. Kuinka tärkeää on mitata lämpöarvoja eri hakelaaduille ja onko niiden välillä suuria eroja?
4. Vaikuttavatko kausivaihtelut laatuun?

PUUN KÄYTTÖ ENERGiantuotannossa – VIIMEISET 10 VUOTTA JA TULEVAISUUS

1. Kuinka puun käyttäminen energiantuotannossa on muuttunut viimeisen 10 vuoden aikana ja millaisena näet tulevaisuuden?



LECO AC600 pommikalorimetri

Käyttöohje

6.6.2019

Juha Hurmalainen
Roope Virtanen

1 Laitteen käynnistys

- Avaa hitaasti seinällä olevat siniset kaasuhanat (happi, paineilma).
- Tarkista, että kaasujen paineet ovat OK: happi 31 bar, paineilma 0.8 bar.
- Tarkista, että jäähdyttäjän vesisäiliö on täynnä vettä. Tarvittaessa lisää UHP-vettä.
- Käynnistä tietokone. Valitse käyttäjätiliksi "Customer".
- Käynnistä pommikalorimetri, jäähdyttävä ja vaaka.

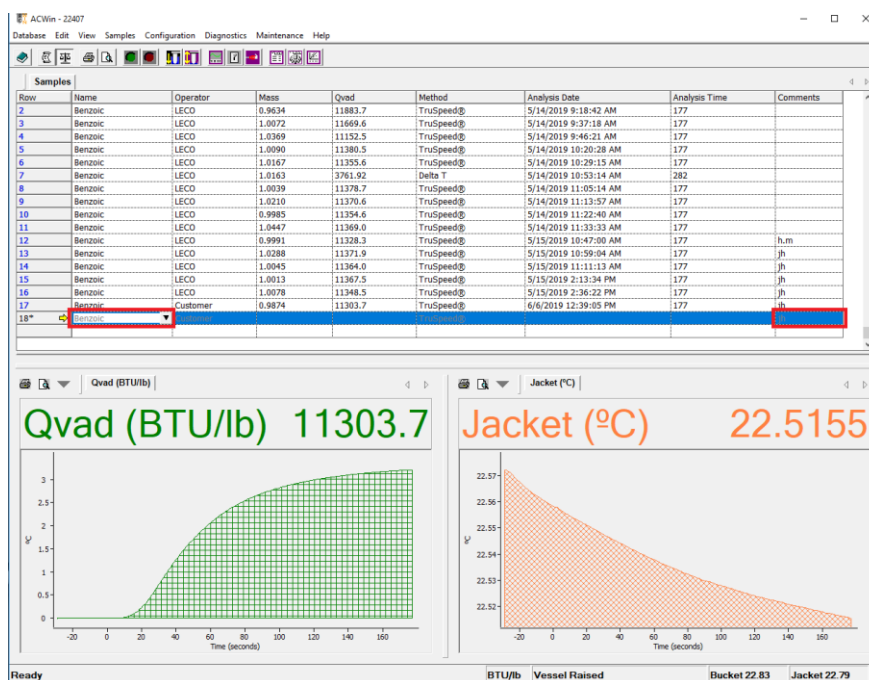
Huom. jäähdyttäjässä on kaksi virtakytkintä, paina molempia. Kun jäähdyttäjän näyttöön tulee teksti "OFF", paina laitteen paneelista OK. Tarkkaile hetken ajan säiliön vesimäärää ja tarvittaessa lisää UHP-vettä.

- Käynnistä ohjelmisto ACWin Software.

2 Laitteen kalibrointi

Ennen päivän ensimmäisiä mittauksia, tulee pommi kalibroida bentsoehappotabletteilla. Mittaa kolmen tabletin lämpöarvo ja kalibroi pommi niiden antamien arvojen perusteella. Käytä kalibroinnissa mittayksikkönä BTU/lb (yksiköiden vaihto Configuration-valikko → System, jossa yksikön vaihto pudotusvalikosta).

1. Aloita mittaus valitsemalla alimpana olevan tyhjän rivin Name-sarakkeen pudotusvalikosta "Benzoic".



2. Lisää rivin lopussa olevaan Comments-kenttään oma nimesi tai nimikirjaimesi.
3. Taaraa puhdas metalliupokas.

4. Lisää upokkaaseen bentsoehappotabletti.
5. Kun vaa'an lukema on tasaantunut, paina taarausnapin oikealla puolella olevaa "asiakirjan" kuvaa. Näytteen massa siirtyy automaattisesti tietokoneelle.
6. Siirrä upokas pommin näytepidikkeeseen.
7. Pyöräytä puuvillalanka sytyttimen ympärille. Varmista, että vähintään langan toinen pää osuu näytteeseen.



8. Lisää automaattipipetillä 5 ml UHP-vettä pommin pohjalle.
9. Aseta pommin kansi paikalleen pommiin.
10. Ruuvaa pommin ulompi kansi paikalleen.
11. Siirrä pommi hapen täyttötelineeseen. Paina vipu alas. Huom! ei ole voimalaji, vivun tulisi painua alas kevyesti. Paina kerran vivun takana olevaa nappia ja odota pommin täyttymistä hapella. Kun kuulet sihahduksen, on pommi valmis mittausta varten. Nosta vipu ylös.



12. Siirrä pommi kalorimetriin.



13. Käynnistä mittaus kalorimetrin vihreästä napista.

14. Mittauksen päätyttyä laite nostaa pommin ylös vesisäiliöstä ja ohjelmistoon tulee näkyviin näytteen lämpöarvo Q_{vd}-sarakkeeseen.

15. Kuivaa pommi ja eritoten sen kansi paperilla.

16. Siirrä pommi kaasutelineen oikeaan haaraan kaasunpoistoa varten. Paina vipu alas, jolloin jäljelle jääneet kaasut poistuvat.



17. Siirrä pommi pöytätelineeseen ja irrota kannet.
18. Tyhjennä vesi pois pommin pohjalta ja huuhtele pommia UHP-vedellä.
19. Kuivaa lopuksi pommi ja siihen kuuluvat osat.

Toista yllä ohjeistettu kalibrointiajo kolme kertaa.

Tarkasta saamasi tulokset Qvad-sarakkeesta ja varmista, että ne ovat jokseenkin lähellä toisiaan. Tämän jälkeen valitse kalibrointiin käytettävät rivit.

14	Benzoic	LECO	1.0045	11364.2	TruSpeed®	5/15/2019 11:11:13 AM	177	jh
15	Benzoic	LECO	1.0013	11367.7	TruSpeed®	5/15/2019 2:13:34 PM	177	jh
16	Benzoic	LECO	1.0078	11348.5	TruSpeed®	5/15/2019 2:36:22 PM	177	jh
17*	Benzoic	Customer	0.9874	11342.4	TruSpeed®	6/6/2019 12:39:05 PM	177	jh
18	Benzoic	Customer	1.0491	11387.7	TruSpeed®	6/6/2019 1:07:35 PM	177	RV
19	Benzoic	Customer	1.0073	11372.6	TruSpeed®	6/6/2019 1:26:22 PM	177	jh

Klikkaa Configuration-valikosta löytyvää kohtaa "Calibration". Paina OK. Pommin kalibrointi on nyt tehty ja voit aloittaa mittaamisen.

Calibrate - 22407

Method: TruSpeed®

Row	Name	Old	New	Save	Standard (B
1*	Vessel 1	1.02867	1.02867	<input checked="" type="checkbox"/>	11368.0

Print... OK Cancel

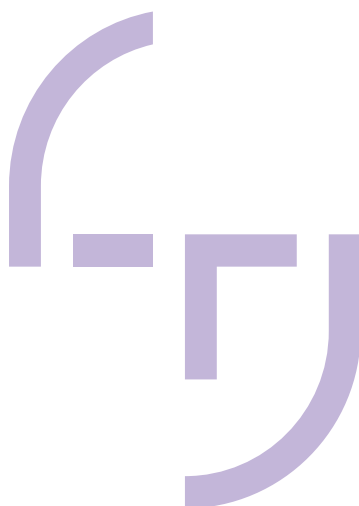
3 Näytteiden mittaaminen

Näytteiden mittaaminen tapahtuu samalla tavalla kuin standardienkin mittaaminen. Name-sarakkeeseen tulee kirjoittaa mitattavan näytteen nimi. Muista vaihtaa ennen näytteiden mittausta yksiköksi J/g (Configuration-valikko → System).

4 Mittausten jälkeen

Pidä huoli, että pommi ja muut tarvikkeet jäävät puhtaiksi ja kuiviksi seuraavaa käyttäjää varten. Sulje ohjelmisto. Sammuta kalorimetri, jäähdyttävä, tietokone ja vaaka. Sulje seinällä olevat siniset kaasuhanat.

Lähteen tekstiviite: Hurmalainen & Virtanen 2019.



LECO AC600 Bomb Calorimeter

User Guide

26.4.2020

Translation
Riina Haapasalo

1 Starting the device

- Open slowly the blue taps on the wall (oxygen, pressurized air).
- Check the pressures are OK: oxygen 31 bar, pressurized air 0.8 bar.
- Check the radiator water tank is full of water. If needed, add some UHP water.
- Start the computer. Choose "Customer" for a user account.
- Start the bomb calorimeter, radiator, and scale.

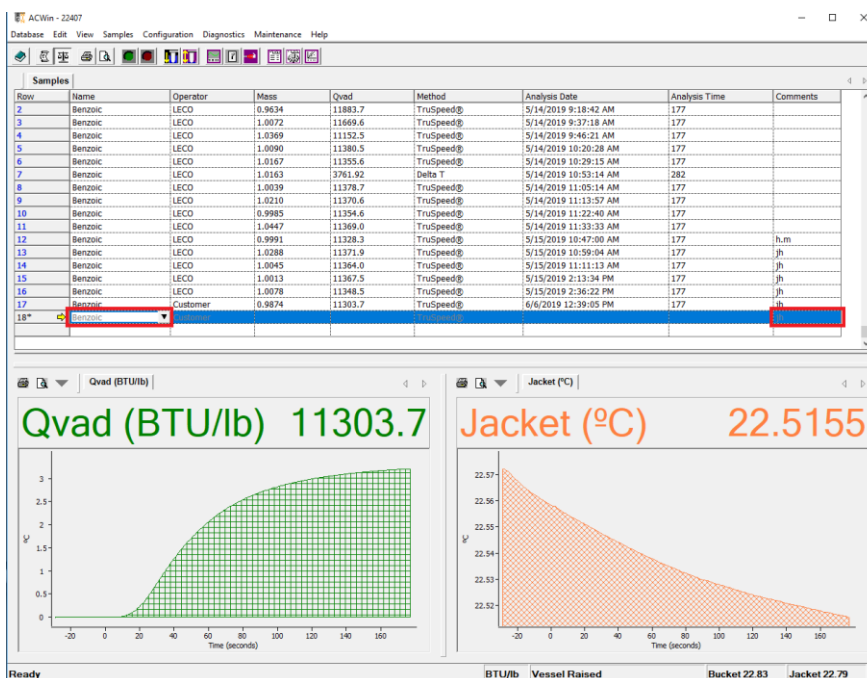
Nb! There are two switches on the radiator, press both. When "OFF" appears on the Radiator display, press OK. Watch the water level in the tank for a moment and, if needed, add UHP water.

- Start program ACWin Software.

2 Calibration of the device

Before first measurements of the day, bomb calorimeter must be calibrated with benzoic acid. Measure the calorific value of three benzoic acid tablets and calibrate the bomb calorimeter according to the given values. Use BTU/lb as a unit (to change the units, go to Configuration menu → System, where you change units from a dropdown menu)

1. Start measurement by choosing Name-column from the bottom of the list. Choose Benzoic from dropdown list.



2. Add your name or your initials to Comments column.
3. Tare clean metallic crucible.
4. Add benzoic acid tablet on it.

5. When the scale reading has stabilized, press the picture of document from the top right corner. The mass of the sample is transferred automatically to the computer.
6. Transfer the crucible to sample holder.
7. Twist the cotton wire around the lighter. Check, that at least the other end of the wire touches the sample.



8. Add 5 ml UHP water on the bottom of combustion vessel with automatic pipette.
9. Set the lid of combustion vessel in its place.
10. Screw up the outer lid in place.
11. Install the oxygen combustion vessel on the fill side of the vessel station. Push the lever down. Nb! No strength required, the lever should go down lightly. Press the fill button located behind the fill lever and wait for the vessel to fill up. Once the oxygen combustion vessel is filled, an audible noise will sound. Now vessel is ready for measurement. Raise the lever to release vessel.



12. Install the combustion vessel on the bomb calorimeter.



13. Start the measurement from the green button.

14. Once measurements are over the calorimeter arm lifts the vessel from the water tank and a calorific value of the sample appears on the screen in Qvad column.

15. Dry the vessel and its lid with paper towel.

16. Install the combustion vessel on the release side of the vessel station. Press the lever down to release the remaining gases.



17. Install the vessel into a table stand and remove the lids.
18. Drain the water out and rinse the vessel with UHP water.
19. Dry the vessel and all the associated parts.

Repeat the calibration measurement described above three times.

Check the results from Qvad column and check that the values are somewhat close to each other. Choose the rows for calibration.

14	Benzoin	LECO	1.0045	11364.2	TruSpeed®	5/15/2019 11:11:13 AM	177	jh
15	Benzoin	LECO	1.0013	11367.7	TruSpeed®	5/15/2019 2:13:34 PM	177	jh
16	Benzoin	LECO	1.0078	11348.5	TruSpeed®	5/15/2019 2:36:22 PM	177	jh
17*	Benzoin	Customer	0.9874	11342.4	TruSpeed®	6/6/2019 12:39:05 PM	177	jh
18	Benzoin	Customer	1.0491	11387.7	TruSpeed®	6/6/2019 1:07:35 PM	177	RV
19	Benzoin	Customer	1.0073	11372.6	TruSpeed®	6/6/2019 1:26:22 PM	177	jh

Click Calibration from the Configuration menu and press OK. Now calibration is done, and measurements can be started.

Calibrate - 22407

Method: TruSpeed®

Row	Name	Old	New	Save	Standard (B
1*	Vessel 1	1.02867	1.02867	<input checked="" type="checkbox"/>	11368.0

Print... OK Cancel

3 Measuring samples

Measurement of samples happens the same way as calibration. Write a name of the sample to the Name column. Remember to change the unit to J/g before measurements. (Configuration menu → System)

4 After measurements

Make sure the vessel and other equipment are clean and dry for the next user. Close the program. Shut down calorimeter, radiator, computer, and scale. Close the blue gas taps on the wall.



Lämpöarvojen määrittäminen AC 600 pommikalorimetrillä

Työohje

15.5.2020

Riina Haapasalo

SISÄLLYSLUETTELO

1	TYÖN TAUSTA JA LASKUKAAVAT	3
1.1	Kalorimetrinen lämpöarvo	4
1.2	Tehollinen lämpöarvo	4
1.3	Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa	4
2	TARVITTAVAT VÄLINEET	6
3	TYÖN KOKEELLINEN OSUUS	7
3.1	Laitteen kalibroiminen	7
3.2	Näytteiden valmisteleminen	7
3.3	Näytteiden mittaaminen	8
3.4	Mittauksien jälkeen	9
4	TULOKSIEN ESITTÄMINEN JA RAPORTOIMINEN	10
	LÄHTEET	11

1 TYÖN TAUSTA JA LASKUKAAVAT

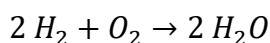
Tämän työn tarkoituksena on määrittää lämpöarvoja kahdelle materiaalille, puulle sekä muoville. Lämpöarvo määitykset suoritetaan Tampereen ammattikorkeakoulun laboratoriossa pommikalorimetrillä. Tämä työohje sisältää työn tekemistä tukevan teoriakattauksen, listan tarvittavista välineistä, työskentelyohjeet sekä ohjeet raportoimiselle.

Tässä työssä lämpöarvoja mitataan AC 600 pommikalorimetrillä (kuva 1). Laitteelle on laadittu erikseen käyttöohjeet, joten tämä työohje ei sisällä vaiheita, joita vaaditaan laitteen käyttöön. Työssä käytettäviä puuhakkeita on ilmakeivattu noin viikon ajan laboratoriossa ennen mittauksia.



KUVA 1. Tietokone, vaaka, pommikalorimetri, kaasuteline, automaattipipetti, pommi sekä jäähdytin

Lämpöarvojen määrittäminen näkyy erityisesti energiateollisuudessa, sillä polttoaineen lämpöarvo vaikuttaa tuotettuun energiamäärään. Vaikutus näkyy myös polttoaineen kulutuksessa ja palamisominaisuuksissa. Lämpöarvoksi kutsutaan lämpömäärää, joka vapautuu, kun yhtä polttoaineen massayksikköä poltetaan määritetyissä olosuhteissa. Lämpöarvo ilmoitetaan yleensä yksikössä MJ/kg. Lämpöarvojen määrittäminen perustuu lämpötilaeroon, jonka avulla kiinteille ja nestemäisille aineille voidaan mitata niiden kokonaislämpöarvot. Palaminen on tärkein reaktio laitteella mitattaessa. Palaessa syntynyt vesimäärä voidaan määrittää yksinkertaisen reaktioyhtälön avulla:



Laitteella mitattua näytettä kutsutaan kalorimetriseksi eli ylemmäksi lämpöarvoksi. Tämän lisäksi lämpöarvo voidaan ilmoittaa myös tehollisena lämpöarvona kuiva-aineessa sekä tehollisena lämpöarvona saapumistilassa. Lämpöarvoja voidaan määrittää myös laskennallisesti seuraavaksi esitettyjen yhtälöiden avulla.

1.1 Kalorimetrinen lämpöarvo

$$Q_{gr,d} = Q_{gr,m} \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}}, \quad (1)$$

Jossa,

$Q_{gr,d}$ = täysin kuivan aineen kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo, [MJ/Kg]

M_{ad} = ilmakehän näytteen kosteusprosentti, [%]

1.2 Tehollinen lämpöarvo

$$Q_{net,d} = Q_{gr,d} - 0,02441 \cdot M_{H_2O}, \quad (2)$$

Jossa,

$Q_{net,d}$ on kuivan aineen tehollinen lämpöarvo, [MJ/Kg]

0,02441 = veden höyrystymislämmöstä aiheutuva korjaustekijä, [MJ/Kg]

M_{H_2O} = polttoaineen kuiva-aineen sisältämän vedyn palaessa syntynyt vesimäärä, [%].

1.3 Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa

$$Q_{net,ar} = Q_{net,d} \cdot \frac{100 - M_{ar}}{100} - 0,02443 \cdot M_{ar}, \quad (3)$$

Jossa,

$Q_{net,ar}$ = laskettu analysoidun näytteen kalorimetrinen lämpöarvo saapumistilassa, [MJ/Kg]

0,02443 = veden höyrystymiseen kuluva lämpömäärä vakiopaineessa (+25 °C),
[MJ/Kg]

M_{ar} = vastaavan polttoaine-erän kokonaiskosteus saapumistilassa painotettuna
kostean polttoaineen massalla, [%]

M_{ar} voidaan laskea seuraavan yhtälön avulla:

$$M_{ar} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (4)$$

Jossa,

m_1 = kostean näytteen massa, [g]

m_2 = kuivan näytteen massa, [g]

2 TARVITTAVAT VÄLINEET

Kaikki tarvittavat välineet näytteitä lukuun ottamatta löytyvät pommikalorimetrin läheisyydestä, vierestä tai pommikalorimetrin mukaan nimetyistä laatikoista. Kuvassa 2 on muutama tarvittava väline.

- Puuhakenäytteet
- PP tai PE-LD granulaattinäytteet
- Pommikalorimetri laitteisto (tietokone, vaaka, pommikalorimetri, kaasuteline, jäähdytin)
- Upokkaita + teräsharja
- 5 ml automaattinen pipetti
- UHP-vettä
- Pommi
- Pieni erlenmeyer
- Ruiskupullo
- Bentsoehappotabletteja
- Pihdit
- Puuvillalangat
- Pommin pöytäteline



KUVA 2. Puuvillalankoja, bentsoehappopurkki, pihdit, upokkaita sekä teräsharja

3 TYÖN KOKEELLINEN OSUUS

3.1 Laitteen kalibroiminen

Kalibroiminen on työn ensimmäinen vaihe. Laitteen kalibroiminen tapahtuu laitteen käyttöohjeiden mukaan. Ennen päivän ensimmäisiä mittauksia pommikalorimetri on kalibroitava standardinäytteellä, bentsoehappotableteilla, joita käytetään yksi per mittaus. Kalibroitimittauksia tehdään yhteensä neljä kappaletta, kaksi kummallekin näytteelle. Kalorimetri kalibroidaan, kun kolme, lähelle bentsoehapolle määritettyä tarkkaa lämpöarvoa on saatu mitattua (11368 BTU/lb, 26442 MJ/kg).

32 Näytteiden valmisteleminen

Muovinäytteinä käytetään PE tai PE-LD granulaatteja, joita käytetään sellaiseen mittauksiin. Puuhakenäytteitä on ilmakeivattu noin viikon ajan laboratoriossa.

Puuhakenäytteiden valmisteleminen sisältyy kaksi vaihetta: hakkeen jauhaminen sekä kosteuspitoisuuden määrittäminen. Hake jauhetaan ympäristölaboratoriossa olevalla jauhinmyllyllä (kuva 3), jolla näyte jauhetaan 1 mm seulan lävitse. Haketta jauhetaan sen verran, että saadaan tarpeeksi näytettä mittauksia varten.



KUVA 3. Retsch SM 300 jauhinmylly sekä roottori, jonka alapuolella 1 mm seula

Toisessa vaiheessa määritetään hakkeelle kosteuspitoisuus ympäristölabran kosteusanalysaattorilla (kuva 4). Näytteelle tehdään vähintään kaksi rinnakkaismääritystä, joista lasketaan keskiarvo laskennallisia määrittämiä varten. Näytettä punnitaan noin 0,300 g/ näyte, joka levitetään tasaisesti ympyrän muotoiselle alu- eelle alumiinialustalle. Massa kirjoitetaan ylös. Laitteen käytössä noudatetaan analysaattorin käyttöohjetta. Kun puunäytteet on jauhettu ja kosteuspitoisuudet on määritetty, voidaan mittaaminen aloittaa.



KUVA 4. Precisan XM 60 kosteusanalysaattori sekä jauhettuja näytteitä alumiinialustalla

3.3 Näytteiden mittaaminen

Näytteiden lämpöarvojen määritykset tapahtuvat samalla tavalla kuin kalibrointi- näytteiden määritykset. Mittaukset tehdään käyttöohjeita seuraamalla. Sekä puu- hake eli muovirakeita punnitaan noin 1g. Tärkeintä on se, että sytytinlanka saa- daan pysymään kosketuksissa näytteeseen, jotta palaminen tapahtuu. Punnitut massat kirjoitetaan ylös.

Puunäytteestä muodostuu enemmän nokea upokkaaseen. Mittauksien ohessa on hyvä pitää työpiste siistinä ja puhdistaa esimerkiksi jo käytettyjä upokkaita te- räsharjalla.

3.4 Mittauksien jälkeen

Mittauksien jälkeen pommi huuhdellaan ja kuivataan. Käytetyt työvälineet siirretään niille tarkoitettuihin säilytyspaikkoihin puhtaina (mm. upokkaat puhdistetaan teräsharjalla) ja työpiste siivotaan seuraavaa käyttäjää varten. Kalorimetrin nostovarsi lasketaan näytön yläpaneelissa olevasta nuolesta (kuva 5), joka osoittaa ylös- ja alaspäin. Lopuksi sammutetaan vaaka, kalorimetri, jäähdyttävä sekä tietokone ja suljetaan kaasuhanat.



KUVA 5. Kuvake, josta kalorimetri lasketaan (LECO 2016, 4-14)

4 TULOKSIEN ESITTÄMINEN JA RAPORTOIMINEN

Työ raportoidaan Tampereen ammattikorkeakoulun raportointipohjalle. Raportissa tulee olla työhön liittyvää teoretietoa, mittaustulokset, laskennallinen osuus sekä pohdinta, arviointi sekä lähteet. Laskennallisessa osuudessa näytteille (muovi ja puuhake) lasketaan kalorimetrinen lämpöarvo, tehollinen lämpöarvo sekä tehollinen lämpöarvo saapumistilassa.

Tulokset tallennetaan ja niistä ilmoitetaan mitatut lämpöarvot sekä muut keskeiset arvot. Tuloksissa verrataan myös mitattuja arvoja laskettuihin arvoihin sekä kirjallisuudesta löydettyihin arvoihin. Laskennallisessa osuudessa määritetään lämpöarvoja laskennallisesti.

LÄHTEET

Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., Korhonen, J. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT. Luettu 11.5.2020. <https://www.slideshare.net/VTTFinland/suomessa-kytettvien-polttoaineiden-ominaisuuksia>

Haapasalo, R. 2020. Pommikalorimetri lämpöarvojen määrittämisessä. Kokeellisen opiskelijatyön laadinta. Biotuote- ja prosessitekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Hurmalainen, J., Virtanen, R. 2019. LECO AC600 Pommikalorimetri. Käyttöohje. Tampereen ammattikorkeakoulu. PDF-tiedosto. Tulostettu 21.2.2020.

Kuokkanen, M., Kolppanen, R., Kuokkanen, T. n.d. Nesteiden ja kiinteiden aineiden lämpöarvojen määrittäminen. Oulun ammattikorkeakoulun raportit ja julkaisut. PDF-tiedosto. Luettu 30.3.2020. https://www.oamk.fi/hankkeet/ekopelletti/docs/ekopelletti_info_010911.pdf

LECO. 2016. LECO. 2016. AC600 Automatic Calorimeter Instruction Manual. Version 1.2x, Part Number 200-718. PDF-tiedosto. Luettu 8.4.2020.

Niinikoski, V-P. 2007. Pommikalorimetrin IKA C200 validointi ja käyttö lämpöarvon määrittämisessä. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.



Determination of Calorific Values by AC 600 Bomb Calorimeter

Work instruction

15.5.2020

Translation

Riina Haapasalo

TABLE OF CONTENTS

1	BACKGROUND AND EQUATIONS	3
1.1	The calorimetric value (HHV)	4
1.2	The net calorific value (LHV)	4
1.3	The net calorific value as received	5
2	EQUIPMENT	6
3	EXPERIMENTAL PART	7
3.1	The calibration of the calorimeter	7
3.2	Preparation of the samples	7
3.3	Measurements	8
3.4	After the measurements	9
4	PRESENTING AND REPORTING THE RESULTS	10
	APPENDICES	11

1 BACKGROUND AND EQUATIONS

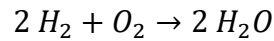
The aim of this lab work is to determine two calorific values for two materials, wood chips and plastic granulates. The determinations of calorific values are carried out at the laboratory of Tampere University of Applied Sciences by a bomb calorimeter. This work instruction consists of theory and equations, the list of the required equipment, experimental part, and instruction for reporting the work.

The calorific values are measured with LECO AC 600 bomb calorimeter (picture 1). The operating instructions have already been prepared for the calorimeter, so this work instruction does not consist of the working phases that are demanded for the use of the device. The wood chips used in this work have been air-dried in the laboratory for about a week.



PICTURE 1. The computer, the scale, the bomb calorimeter, the vessel station, the automatic pipette, the bomb, and the cooler

The determination of calorific values shows up especially in energy industry, as the calorific value of fuels affects the amount of energy released after combustion. The effect shows up in consumption of fuel and the properties of burning. The heat released when a mass unit of a sample is burned in controlled conditions, is called the calorific value. The determination is based on the difference of temperature which is used to measure the total calorific value of solid or liquid material. The value is usually reported mega joules per kilogram MJ/kg. Combustion is a crucial reaction when measuring with the device. The amount of water generated during the combustion can be determined with a simple chemical equation:



The value measured by the device is called the calorimetric value, higher heating value (HHV). In addition, the value can be reported as the net calorific value, lower heating value in solid sample (LHV) and as the net calorific value as received (at the delivery humidity). The values can also be determined with the different equations that are presented next.

1.1 The calorimetric value (HHV)

$$Q_{gr,d} = Q_{gr,m} \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}}, \quad (1)$$

Where,

$Q_{gr,d}$ = the calorimetric value of a dry sample, [MJ/Kg]

M_{ad} = moisture content of the air-dried sample, [%]

1.2 The net calorific value (LHV)

$$Q_{net,d} = Q_{gr,d} - 0,02441 \cdot M_{H_2O}, \quad (2)$$

Where,

$Q_{net,d}$ = the net calorific value of a dry sample, [MJ/Kg]

0,02441 = the correction factor caused by the vaporization heat of water, [MJ/Kg]

M_{H_2O} = the amount of water generated during the combustion of the dry substance of fuel, [%]

1.3 The net calorific value as received (at the delivery humidity)

$$Q_{net,ar} = Q_{net,d} \cdot \frac{100 - M_{ar}}{100} - 0,02443 \cdot M_{ar}, \quad (3)$$

Where,

$Q_{net,ar}$ = the calculated net calorific value as received of analyzed sample,
[MJ/Kg]

0,02443 = the amount of heat consumed to the vaporization of water (+25 °C),
[MJ/Kg]

M_{ar} = the total moisture of corresponding fuel batch as received weighted on the
mass of fuel, [%]

M_{ar} can be calculated with the next equation:

$$M_{ar} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (4)$$

Where,

m_1 = the mass of moist sample, [g]

m_2 = the mass of dry sample, [g]

2 EQUIPMENT

All necessary equipment except of samples are located near bomb calorimeter, next to it or in the drawers named by bomb calorimeter. Some equipment can be seen from the picture 2.

- Wood chips
- PP or PE-LD granulates
- Bomb calorimeter, computer, scale, cooler, vessel station, 5 ml automatic pipette, gas tapes (on the wall), bomb
- Crucibles and wire brush
- UHP water
- Small Erlenmeyer (for the pipette)
- Spray bottle (for the cleaning of the bomb)
- Benzoic acid tablets
- Pliers
- Cotton wires
- Table stand of bomb



PICTURE 2. The cotton wires, the container of benzoic acid, the pliers, the crucibles, and the wire brush

3 THE EXPERIMENTAL PART

3.1 The calibration of the calorimeter

The calibration is the first phase of the work instruction. The calibration is carried out according to the user guide. The device is calibrated always before the first measurements of the day with standard sample, benzoic acid (one tablet per measurement). Four calibration measurements are completed, two for the both samples. The calorimeter is calibrated after measuring three successful calorific values that are close to the standard value 11368 BTU/lb (26442 MJ/kg).

3.2 Preparation of the samples

PE or PE-LD granulates are used as plastic samples. They do not require preparation, the granulates are used as they are. Wood chips are air-dried in the laboratory and they require preparation.

Two phases are included to the preparing of wood chips: the grinding phase and the determination of moisture content. The wood chips are ground through the 1 mm sieve of the mill (picture 3). The mill is in the environment laboratory. The wood chips are ground the amount that is needed to the determination of two calorimetric values.



PICTURE 3. Retsch SM 300 Mill, a rotor, and the sieve below the rotor

In the second phase the moisture content is determined with a moisture analyzer (picture 4) that is also located in the environment laboratory. Two parallel determinations are completed to calculate the average. The average is needed later in the equations. About 0,300 g of the sample is weighed and it is spread on the circular form on the aluminum surface. The mass is written to a paper. The operation instruction of the moisture analyzer is followed during the use. Once the wood chips are ground and the moisture contents are measured, the measuring of calorific values can be started.



PICTURE 4. Precisan XM 60 moisture analyzer and samples on the aluminum surface

3.3 Measurements

The determinations of calorific values are carried out in the same way for the samples as the benzoic acid tablets. The measurements are completed according to the user guide. About 1g of both samples (wood chips and PE/PE-LD granulates) are weighed. The important thing is that the cotton wire is touching the sample the whole time, so that the combustion starts. Weighed masses are written on the paper.

More soot is generated by the combustion with wood chips. The crucibles can be cleaned with the wire brush during the measurements. A clean workplace makes the working nicer and the cleaning the working place much easier.

3.4 After the measurements

After the measurements, the bomb is rinsed and dried. The used equipment is transferred the right places clean (the crucibles are cleaned with wire brush etc.). The calorimeter is laid down using the button from the top panel (picture 5). In the end, the scale, the calorimeter, the cooler, and the computer are shut down and the gas taps are closed.



PICTURE 5. The button for the closing of calorimeter (LECO 2016, 4-14)

4 PRESENTING AND REPORTING THE RESULTS

The work is reported on the ready document base of TAMK. Theory related to the topic, equations, results, discussion, evaluation, and sources are reported. In the equation sections, the equations are presented.

Results are saved and calorific values and crucial values are presented from the results. It is also important to compare the measured values with the calculated and literature values. The results from the program and the results of the calculations are presented in result section.

APPENDICES

Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., Korhonen, J. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT. Luettu 11.5.2020. <https://www.slideshare.net/VTTFinland/suomessa-kytettvien-polttoaineiden-ominaisuuksia>

Haapasalo, R. 2020. Pommikalorimetri lämpöarvojen määrittämisessä. Kokeellisen opiskelijatyön laadinta. Biotuote- ja prosessitekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

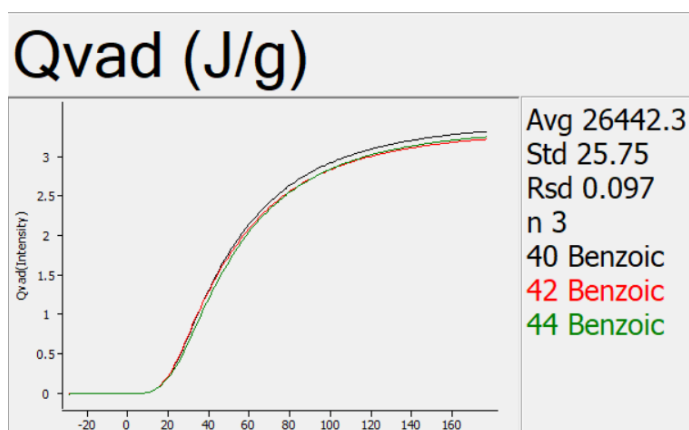
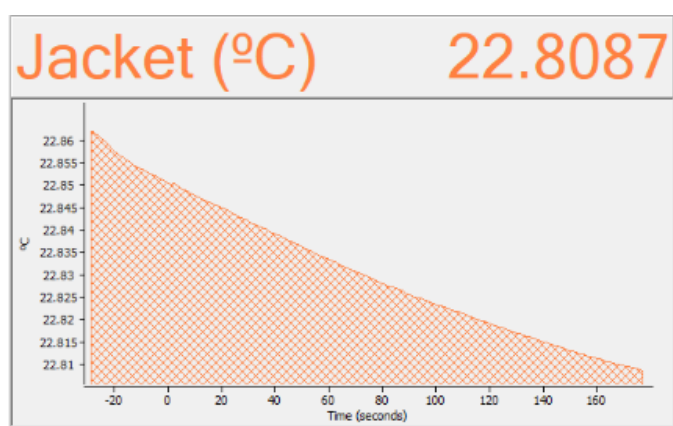
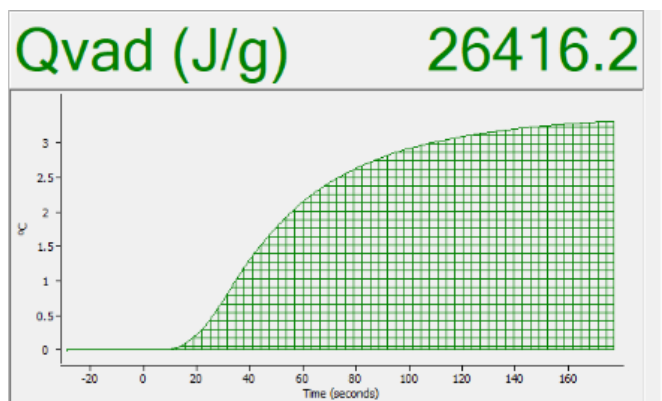
Haapasalo, R. 2020. LECO AC600 Bomb Calorimeter. User Guide. Translation. Tampere University of Applied Sciences. PDF-file. Read on 14.5.2020.

Kuokkanen, M., Kolppanen, R., Kuokkanen, T. n.d. Nesteiden ja kiinteiden aineiden lämpöarvojen määrittäminen. Oulun ammattikorkeakoulun raportit ja julkaisut. PDF-tiedosto. Luettu 30.3.2020. https://www.oamk.fi/hankkeet/ekopelletti/docs/ekopelletti_info_010911.pdf

LECO. 2016. LECO. 2016. AC600 Automatic Calorimeter Instruction Manual. Version 1.2x, Part Number 200-718. PDF-file. Read on 8.4.2020.

Niinikoski, V-P. 2007. Pommikalorimetrin IKA C200 validointi ja käyttö lämpöarvon määrittämisessä. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Liite 4. Lämpötilan ja lämpöarvon muutos ajan suhteen

**Sn22407****Std=11368**

Name	Method	Vessel	Mass	Qvad	Analysis Date	Jacket Temperature
Benzoic	TruSpeed®	Vessel 1	0.9980	26463.7	4/8/2020 10:42:08 AM	22.9923
Benzoic	TruSpeed®	Vessel 1	1.0363	26438.3	4/8/2020 10:55:33 AM	22.9697
Benzoic	TruSpeed®	Vessel 1	1.0083	26424.2	4/8/2020 11:23:25 AM	22.3385

Element	Average	Std. Deviation	RSD	Count
Mass	1.0142	0.02	1.954	3
Qvad	26442.1	20.02	0.076	3
Jacket Temperature	22.7668	0.37111	1.630	3

Liite 5. Mittauksien tulokset

Näyte	Massa (g)	Lämpöarvo (MJ/kg)
PE-LD	0,3571	46,30
PE-LD	0,4596	46,44
PE-LD	0,4918	46,42
Ka:	0,4362	46,39
PP	0,2597	46,33
PP	0,2320	46,50
PP	0,2064	46,65
Ka:	0,2327	46,50

Näyte: Rankahake	Massa (g)	Lämpöarvo (MJ/kg)
1.	0,0745	19,93
2.	0,0808	20,15
3.	0,0894	19,87
4.	0,0810	19,82
5.	0,0814	19,69
6.	0,0810	20,03
Ka:	0,0814	19,92

Näyte: Kantohake	Massa (g)	Lämpöarvo (MJ/kg)
1.	0,0817	20,68
2.	0,0817	20,85
3.	0,0813	20,84
Ka:	0,0816	20,79

Näyte: Kokopuuhake	Massa (g)	Lämpöarvo (MJ/kg)
1.	0,0816	20,29
2.	0,0817	20,68
3.	0,0819	19,94
Ka:	0,0817	20,30

Näyte: Bentsoehappo	Massa (g)	Lämpöarvo (MJ/kg)
1.	1,0173	26,44
2.	1,0269	26,43
3.	0,9834	26,45
4.	1,0238	26,42
5.	0,9906	26,47
6.	1,0003	26,44
7.	0,9980	26,46
8.	1,0363	26,44
9.	1,0083	26,42
Ka:	1,0094	26,44

Liite 6. Lasketut tulokset

Lämpöarvo (MJ/kg)	Polypropeeni	PE-LD
Tehollinen lämpöarvo vakiotilavuudessa	43,42	43,53
Kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo	46,39	46,49
Tehollinen eli alempi lämpöarvo	43,25	43,35
Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa	43,25	43,35

Lämpöarvo (MJ/kg)	Kantohake	Rankahake	Kokopuuhake
Tehollinen lämpöarvo vakiotilavuudessa	19,52	18,58	19,03
Kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo	20,99	20,05	20,51
Tehollinen eli alempi lämpöarvo	19,69	18,74	19,20
Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, kuiva näyte	19,47	18,53	18,98
Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, kostea näyte (47,5 %)	-	8,68	-

Liite 7. Kirjallisuusarvoja

Näyte	Tehollinen lämpöarvo kuiva-aineessa [MJ/kg]	Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa [MJ/kg]
Rankahake	18,5 – 20,0	7,0 – 11,0
Kokopuuhake	18,5 – 20,0	7,0 – 10,0
Kantohake	18,5 – 20,0	8,0 – 13,0
Polypropeeni	45,80 (mitattu)	-
Polyeteeni (kauppanimi PE-LD)	47,74 (mitattu)	-

Lähteiden tekstiviitteet: Alakangas 2000, 152; VTT 2014, 58, 59; Walters, Hackett & Lyon n.d., 7.